=150317

L 034 129 No 1-4 Vol. 25

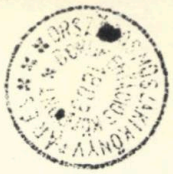
BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XXV (XXIX)

Fasc. 1—4

SECŢIA VII TEXTILE PIELĂRIE

1979



BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XXV (XXIX)

Fasc. 1—4

SECŢIA VII TEXTILE. PIELĂRIE

1979

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. dr. doc. VAL. BLIDARU, Prof. dr. doc. N. V. BOȚAN, prof. dr. ing. GH. CAȘLER, prof. dr. ing. M. GAFIȚANU (președinte), prof. dr. P. MÂLCOMETE, prof. dr. doc. D. MANGERON, prof. dr. ing. T. SILION, acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU, prof. dr. ing. I. VLAD

COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI

VII. TEXTILE. PIELĂRIE

Prof. dr. ing. VOINEA COCIU
Prof. dr. ing. OLIMPIA MARCHIȘ
Conf. dr. ing. FILIP REICHER

REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Prof. dr. doc. ing. ALFRED BRAIER (secretar de redacție)
Asist. ing. ANETA BRAIER (redactor)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XXV (XXIX), Fasc. 1—4 1979

Secţia VII

TEXTILE. PIELĂRIE

SUMAR

Pag.

GH. CHIRIŢĂ, JENICA BULACOVSCHI şi VANDRA LENKE, Comportarea reologică a soluţiilor de colagen (engl., rez. rom.) 7

I. ROŞCA, MIRCEA PALAMARU, C. CIOBANU, GEORGE GRIGORIU şi ELENA ŞTEFANCU, Interacţiunea poliuretanilor cu ionii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase. (I) Studiul interacţiunilor poliuretanilor cu ionii de sodiu, potasiu, magneziu şi calciu (rom., rez. engl.) . . 13

RADU Z. TUDOSE, SORIN CIOVICĂ şi M. CONDEANU, Comportarea reologică a unor fibre polipropilenice (rom., rez. engl.) 21

SAVEL IFRIM şi ELENA MIHAI, Comportarea la destrucţia termică a unor tioaminoacizi (franc., rez. rom.) 29

CORNELIA IOAN, Studiul polarografic al colorantului Eriochromschwarz T (C.I. 14645) (rom., rez. franc.) 35

FLORIN VĂLU şi ELENA ILIESCU, Cercetări asupra intensificării procesului de mercerizare prin acţiunea presiunilor joase (rom., rez. engl.) 43

ELENA ILIESCU şi TANIA FORST, Posibilităţi de îmbunătăţire a finisărilor prin reticulare a ţesăturilor celulozice (I) (germ., rez. rom.) 49

TANIA FORST şi ELENA ILIESCU, Posibilităţi de îmbunătăţire a finisărilor prin reticulare a ţesăturilor celulozice. (II) Influenţa mercerizării preliminare asupra finisării prin reticulare (germ., rez. rom.) 53

DORIN AVRAM şi MARIA AVRAM, Structura exterioară a firului open-end (franc., rez. rom.) 59

MIRCEA MATEESCU, Contribuţii la cercetarea experimentală a influenţei principalilor parametri ai procesului de tricotare asupra lungimii diferitelor tipuri de ochiuri executate pe maşini circulare cu două fonturi (rom., rez. germ.) 63

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XXV (XXIX), Fasc. 1—4 1979

Section VII

TEXTILES. LEATHERSHIP

CONTENTS

Pp.

GH. CHIRIȚĂ, JENICA BULACOVSCHI and VANDRA LENKE, Rheological Behaviour of the Collagen Solutions (English, Romanian summary) . . 7

I. ROȘCA, MIRCEA PALAMARU, C. CIOBANU, GEORGE GRIGORIU and ELENA ȘTEFANCU, Interaction of Polyuretanes with Cations of Alcaline and Earth-Alcaline Metals (I) (Romanian, English summary) 13

RADU Z. TUDOSE, SORIN CIOVICĂ and M. CONDEANU, Rheological Behaviour of some Polypropylene Fibres (Romanian, English summary) 21

SAVEL IFRIM et ELENA MIHAI, Comportement à la destruction thermique des quelques thio-aminoacides (French, Romanian summary) 29

CORNELIA IOAN, Étude polarographique du colorant Eriochromschwarz T (C.I. 14645) (Romanian, French summary) 35

FLORIN VĂLU and ELENA MIHAI, Researches on the Intensification of the Mercerizing Process by Low Pressures (Romanian, English summary) 43

ELENA ILIESCU und TANIA FORST, Verbesserungsmöglichkeiten der Veredlung durch Vernetzung von Zellstoffgeweben (I) (German, Romanian summary) 49

TANIA FORST und ELENA ILIESCU, Verbesserungsmöglichkeiten der Veredlung durch Vernetzung von Zellstoffgeweben. (II) Einfluss der Vormerzerisierung auf die Veredlung durch Vernetzung (German, Romanian summary) 53

DORIN AVRAM et MARIA AVRAM, Structure extérieure du fil Open-End (French, Romanian summary) 59

MIRCEA MATEESCU, Beiträge zur experimentellen Forschung der Hauptparameter des Strickprozesses hinsichtlich der Länge der verschiedenen auf Rundstrickmaschinen mit zwei Nadelbetten durchgefürten Maschentypen (Romanian, German summary) 63

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Том XXV (XXIX), Вып. 1—4 1979

Секция VII

ТЕКСТИЛЬ. КОЖЕВНИЧЕСТВО

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Г. КИРИЦЭ, ЖЕНИКА БУЛАКОВСКУ и ВАНДРА ЛЕНКЕ, Реологические свойства коллагенновых растворах (англ., рез. рум.) . . 7

И. РОШКА, МИРЧЯ ПАЛАМАРУ, К. ЧИОБАНУ, ДЖЕОРДЖЕ ГРИГОРЮ и ЭЛЕНА ШТЕФАНКУ, Взаимодействия полиуретанов с ионами щелочных и щелочноземельных металлов (рум., рез. англ.) 13

РАДУ З. ТУДОСЕ, СОРИН ЧИОВИКЭ и М. КОНДЯНУ, Реологическое поведение полипропиленовых волокон (рум., рез. англ.). 21

САВЕЛ ИФРИМ и ЭЛЕНА МИХАИ, Термическое расщепление некоторых тиоаминокислот (франц., рез. рум.) 29

КОРНЕЛИЯ ИОАН, Полярографическое изучение красителя Эриокромскшварц Т (С.I. 14645) (рум., рез. франц.) 35

ФЛОРИН ВЭЛУ и ЭЛЕНА ИЛИЕСКУ, Исследования интенсификации процесса мерсеризации при действии низких давлений (рум., рез. англ.) 43

ЭЛЕНА ИЛИЕСКУ и ТАНИЯ ФОРСТ, Возможности улучшения отделки путем ретикуляции целлюлозных тканеи (I) (нем., рез. рум.). . . 49

ТАНИЯ ФОРСТ и ЭЛЕНА ИЛИЕСКУ, Возможности улучшения отделки путем ретикуляции целлюлозных тканеи (II) (нем., рез. рум.). . . 53

ДОРИН АВРАМ и МАРИЯ АВРАМ, Внешная структура пряти пневмомеханическая способа прядения (франц., рез. рум.). 59

МИРЧЯ МАТЕЕСКУ, Вклад к экспериментальное исследование основных параметров трикотажного процесса длины различных типов петлей, производимых на круглых двухфонтурных машинах (рум., рез. нем.) 63

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1–4, 1979
Secţia VII
TEXTILE. PIELĂRIE

D. C. 678.4 ; 532.135

RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF THE COLLAGEN SOLUTIONS

BY

GH. CHIRIŢĂ, JENICA BULACOVSCHI and VANDRA LENKE

1. Introduction. Collagen, the main organic constituent of hide and skin, finds a multitude of applications not only in leather manufacture, but also in preparing of many other valuable and new products. In this way, the untanned wastes from leather industry turned into a valuable raw material becoming a very important source of collagen [1], [2]

The usual manner in collagen valorification consists in its converting into pastes, gels or solutions [3]...[11], [15] by various procedures depending on its original source [12]...[14]. In a previous note [15] we have presented the possibility of total dissolution of collagen fibers to solutions with almost 5% consistency.

Since collagen macromolecules have a rodlike structure and molecular weights of approx. 300 000, their solutions retain very high viscosities even at low concentrations [3], [5], [6], [13], [14], which influence the rheological properties of such media and their behaviour during the strain.

Though studies on the stress-strain characteristics of collagen solutions have been made, only scany data are available on these aspects. Hence, it was thought desirable to study rheological behaviour of collagen solutions at various concentrations in order to collect more data.

2. Materials and Methods. The collagen was solubilized from limed split hide after the raw material have been delimed with 0.3% HCl, 0.8% NH_4Cl in 300% bath and then alkalinized with 10% NaOH, 1M Na_2SO_4 in 300% bath. The explicit procedure of solubilization consist in the following [5], [15] :

Small pieces of split, strong swollen after alkali treatment (96 hrs) are washed to pH 7 and dissolved in 0.5M acetic acid. By carefully omogenization a semitransparent gel is obtained with 3.62% consistency.

Rheological measurements were performed on a „RV Rheotest", equipment recomended for melts or polymer solutions, having the characteristics : shearing domain $120...3.10^4$ dyne/cm^2 ; gradient speed $0.2...1.3.10^3$ s^{-1} ; rotation domain 5/18...243 min^{-1} ; temperature range $-30°...+150°$C.

All measurements were carried out at pH 3.5 and 20°C on solutions with 0.8 ; 1.0 ; 1.5 ; 2.0 ; 2.5 and 3.0% consistency obtained by dilution with 0.5 M acetic acid solution.

3. Results and Discussion. The diversity in the real materials behaviour is mainly due to the fact that these may incorporate one, two or all three properties met in rheological studies. Materials with only one rheological property are unusual, but equations which describe their behaviour are frequently used in order to render characteristics of the real materials.

As it is well known [5], [6], [16], from the rheological point of vue, fluids may be newtonians or nonnewtonians. To the former categorie belong

(i) the time independent fluids — for which the shearing speed in a given point depends directly on shearing tension in that point and

(ii) the time dependent fluids — for which the shearing speed depends on magnitude and time of action of the tangential tension.

To the nonnewtonian fluids belong those corpuses for which the tangential tension rises in time — the rheopexics — and those for which tangential tension is time decreasing — the tixotrops.

If one neglects the time factor, the collagen solutions appear to be more closed to pseudoplastic fluids (time independents) which obey the Ostwald de Waele rheological relation

$$\tau = K\dot{\gamma}^n , \tag{1}$$

where τ — shearing strain, $\dot{\gamma}$ — shearing speed, K — consistency coefficient; n — flow index.

Since collagen solutions are very viscous even at low concentrations, it was interesting to follow relations occuring between shearing tension and deformation speed during their strain. In order to determine K and n values from the given relation, several measurements were carried out on the collagen solutions of various concentrations, modifying continuously shearing speed which led to τ variation. The obtained values for τ and $\dot{\gamma}$ are summarized in Table 1.

Table 1

Dependence of the shearing stress on the shearing speed at various concentrations of collagen solution

$\dot{\gamma}$ S^{-1} / C%	τ dyne/cm²					
	0.8	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
1.0	77.75	155.50	599.45	757.20	947.50	1 634.3
1.8	93.30	186.60	662.50	820.30	1 072.71	1 798.3
3.0	115.07	217.70	694.0	914.95	1 135.80	1 924.5
5.4	136.84	258.13	788.70	1 041.10	1 167.30	2 113.8
9.0	167.94	292.34	820.30	1 179.97	1 262.00	2 303.2
16,2	204.64	342.10	914.95	1 356.65	1 388.00	2 303.2
27.0	243.20	401.19	1 009.60	1 545.95	1 451.30	2 176.3
48.6	292.34	475.83	1 135.80	1 766.80	1 577.50	2 113.8
81.0	347.69	547.36	1 230.50	1 798.35	1 735.25	2 019.2
145.8	429.18	580.52	1 356.65	1 893.00	1 956.10	2 113.8
243.0	506.93	662.55	1 514.40	2 019.20	2 145.44	2 334.7
437.4	609.56	757.20	1 703.70	2 271.60	2 397.80	2 397.8

Logarithmation of the relation (1) gives

$$\lg\tau = \lg K + n\lg\dot{\gamma}, \tag{2}$$

which, with data from the Table 1 leads to K and n values computed from the plot in $\lg\tau - \lg\dot{\gamma}$ coordinates. The results obtained graficaly are presented in Table 2.

Table 2

Grafical values for K and n from Ostwald de Waele equation

Consistency %	K	n
0.8	77.62	0,338
1.0	154.88	0.26
1.5	588.84	0.174
2.0	756.83	0.181
2.5	946.23	0.152
3.0	1 633.05	0.063

A survey of these data reveal that the n values are lower than 1, which appears to be characteristic for nonnewtonian fluids with pseudoplastic behaviour [5], [6], [16]. In this context, the obtained results (Table 2)

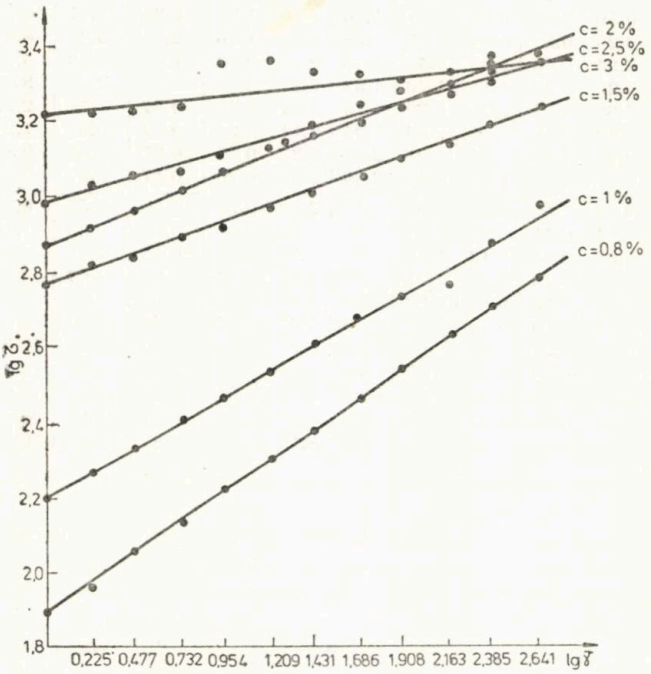


Fig. 1 — The logarithmic variation of the shearing stress with shearing speed at various concentrations of collagen solution.

assert the pseudoplastic nature of the collagen solutions on the whole scale of the investigated concentrations. It appears also, that by rising the solution concentration the n value decreases, which means that the pseudoplastic phenomenon emphasizes in these conditions.

We had also in view to find out if the collagen solutions modify their behaviour during their strain, that is if they belong to nonnewtonian time dependent fluids.

Table 3 summarizes the obtained values for dinamic viscosities measured during the increasing and than the decreasing of the shearing speed $\dot{\gamma}$.

Table 3

Variation of the shearing stress and of dynamic viscosity in function of the shearing speed

$\dot{\gamma}$ S^{-1} / C%	$\tau 10^{-3}$ dyne/cm²						$\eta 10^{-3}$ cP					
	0.8	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	0.8	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
1	0.07	0.15	0.59	0.75	0.94	1.63	7.77	15.5	59.7	75.7	94.6	163.4
1.8	0.09	0.18	0.66	0.82	1.07	1.79	5.18	10.3	36.8	45.5	59.5	99.9
3	0.11	0.21	0.69	0.91	1.13	1.92	3.83	7.25	23.1	30.4	37.8	64.1
5.4	0.13	0.25	0.78	1.04	1.16	2.11	2.88	4.78	14.6	19.2	21.6	39.14
9	0.16	0.29	0.82	1.17	1.26	2.30	1.86	3.24	9.11	13.1	14.0	25.59
16.2	0.20	0.34	0.91	1.35	1.38	2.30	1.26	2.11	5.64	8.37	15.4	14.21
27	0.24	0.40	1.00	1.54	1.45	2.17	0.90	1.48	3.73	5.72	5.37	8.06
48.6	0.29	0.47	1.13	1.76	1.57	2.11	0.60	0.97	2.33	3.63	3.24	7.82
81	0.34	0.54	1.23	1.79	1.73	2.02	0.43	0.67	1.51	2.22	2.14	2.49
145.8	0.42	0.58	1.35	1.89	1.95	2.11	0.29	0.39	0.93	1.29	1.34	1.45
243	0.50	0.66	1.51	2.01	2.14	2.33	0.20	0.27	0.62	0.83	0.88	0.95
437.4	0.60	0.75	1.70	2.22	3.39	2.39	0.10	0.17	0.39	0.51	0.55	0.55
243	0.49	0.64	1.45	1.89	2.11	2.11	0.20	0.26	0.59	0.78	0.87	0.87
145.8	0.41	0.56	1.29	1.64	1.89	1.92	0.28	0.39	0.88	1.12	1.29	1.32
81	0.33	0.47	1.13	1.48	1.67	1.75	0.41	0.58	1.40	1.83	2.06	2.16
48.6	0.27	0.43	1.00	1.35	1.45	1.57	0.57	0.90	2.07	2.79	2.98	3.24
27	0.22	0.35	0.88	1.23	1.26	1.38	0.83	1.31	3.27	4.55	4.67	5.14
16.2	0.18	0.30	0.75	1.07	1.13	1.29	1.15	1.86	4.63	6.62	7.01	7.98
9	0.14	0.24	0.66	0.94	1.00	1.16	1.58	2.76	7.36	10.5	11.2	12.97
5.4	0.11	0.20	0.55	0.82	0.91	1.04	2.18	3.85	11.1	15.2	16.9	19.28
3	0.09	0.16	0.53	0.72	0.82	0.94	3.31	5.59	17.8	24.2	27.3	31.55
1.8	0.07	0.13	0.44	0.66	0.75	0.87	4.14	7.6	24.5	36.8	42.0	48.37
1	0.06	0.11	0.41	0.56	0.66	0.78	5.90	11.2	41.0	56.8	66.2	78.86

It is well known that all fluids presenting structural modifications on increasing of the shearing speed are time dependent; changes occuring in a finit limit of time [16]. Data from the Table 3 point out on the difference between the destructuration and restructuration rates occuring at the increasing and lowering of the shearing speed. This phenomenon is better revealed in the grafical representation $\tau = f(\dot{\gamma})$ for various concentrations of collagen solutions (Figs. 2 and 3).

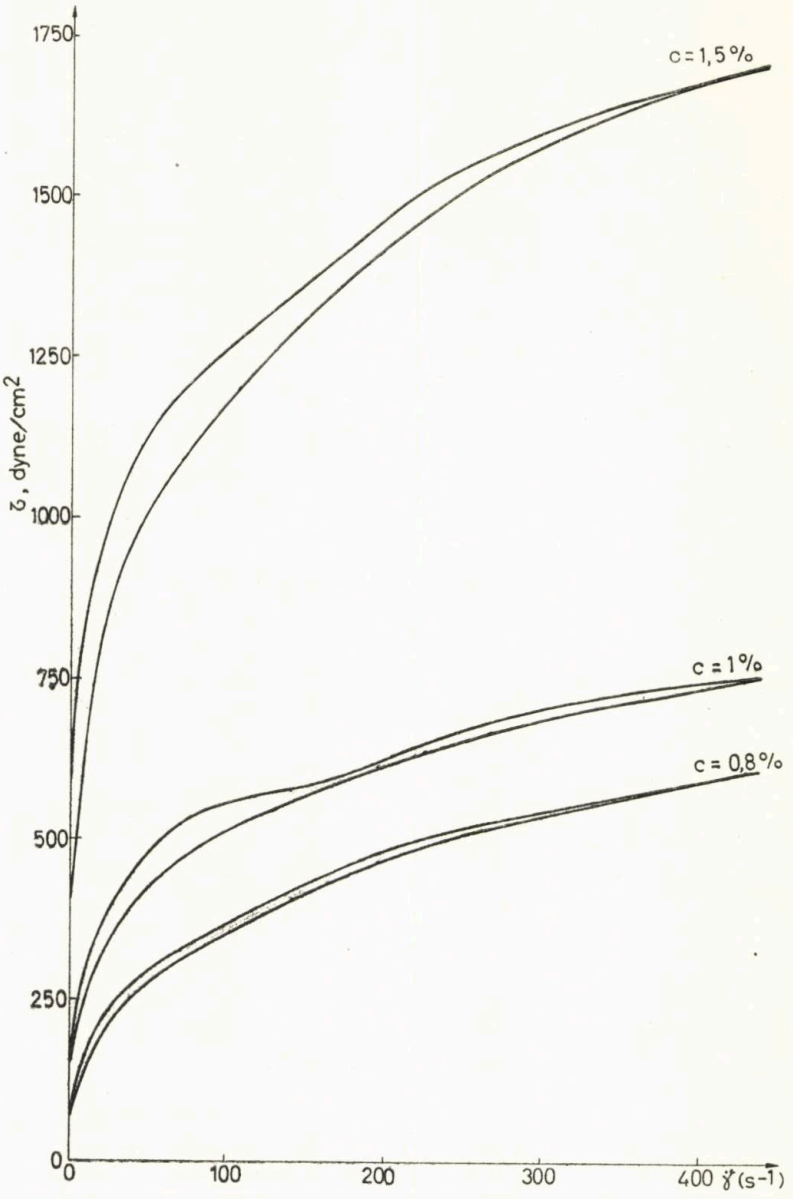


Fig. 2 — Shearing stress variation with shearing speed at higher concentrations of collagen solution.

The plot for $c = 0.8\%$ (Fig. 3) shows that the collagen solution presents a slight tixotropie ; the experimental data fit very well the theoretical curve given in the literature for the light tixotropic fluids [16]. Increasing the concentration ($c = 1.0\%$), the shape of the curve changes, the collagen

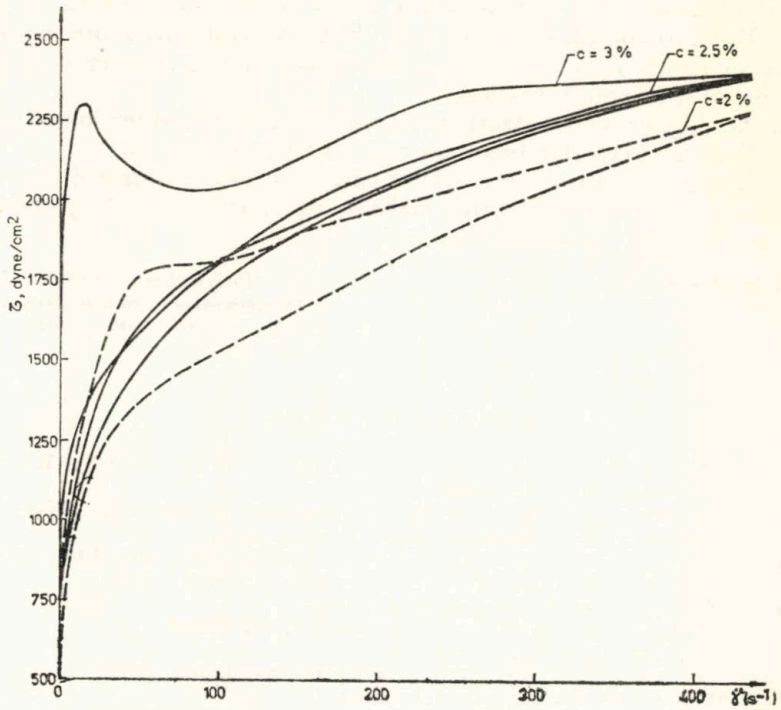


Fig. 3 — Shearing stress variation with shearing speed at low concentrations of collagen solution.

solution presents a more advanced tixotropy. On the left side of the plots, a shoulder appears, which is due to the higher values of the initial shearing acceleration. One should notify that such aspects are faintly seen up to $c = 1.5\%$, the curves presenting a clasical shape for a very pronounced tixotropy. Increasing the concentration, the phenomenon of initial shearing acceleration becomes more visible (Fig. 2).

Rheograms presented in Figs. 2 and 3 reveal the increasing of the τ value for every small variation in the concentration at maximum shearing speed. Thus, by rising concentration from 1% to 1.5%, the strain-stress increases with approximately 1 000 dyne/cm². For higer concentrations ($c = 2.5\%$, $c = 3.0\%$, Fig. 3*b*) appear no differences in τ values. These results assert that collagen solutions present a time dependent non-newtonian behaviour, are tixotropic and their rheograms show significant changes with concentrations.

4. Conclusions. 1. If „time factor" is not considered, the collagen solution behaves as a pseudoplastic non-newtonian fluid, obeing Ostwald de Waele model.

2. The experimentally determined K and n values for Ostwald de Waele relation resonably fit the literature data [6], showing that by increasing concentrations, the pseudoplastic character of collagen solution stresses.

3. From rheograms recorded at different concentrations results that collagen solutions behave like tixotropic fluids, this property rising with increasing of the concentration.

4. At higher concentrations it appears a shoulder on rheograms which reflect a particular behaviour of collagen solutions.

5. Rheograms may be used to calculate either tangential stress for a given value of the concentration and viscosity, or the viscosity and concentration for a fixed tangential stress.

Received October 29, 1979

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Chemical Technology of
Leather Textile and Related Products

REFERENCES

1. Comte Ph., Dubois M., Sanejou and J., Venot J.J., Buffevant B., Technicuir, 4, 60 (1972).
2. Marcu S., Manoliu N., *Valorificarea deşeurilor din industria pielăriei.* M.I.U., Centrul de documentare şi publicaţii, Buc., 1972,
3. Chiriţă Gh., Boeru C.I., *Bazele fabricării pieilor.* Ed. tehn., Buc., 1975.
4. Trandafir V., Chiriţă Gh., Industria Uşoară, *19*, 4 (1973).
5. Trandafir V., Teză de doctorat, Iaşi, 1973.
6. Chiriţă Gh., Trandafir V., Das Leder, *7*, 139 (1973).
7. Cioca Gh., Teză de doctorat, Iaşi, 1974.
8. Cioca Gh., Chiriţă Gh., Industria Uşoară, 21, *3*, 103 (1975).
9. Hisao M. Sato, Fr. Patent, *1539.174* (1968).
10. * * * Austrian Patent, *2 23925* (1966).
11. * * * USA Patent, *3 408 916* (1968).
12. Bruns R.R., Grose J., Biopolymers, *13*, 931 (1974).
13. Borysko E., *Ultrastructure of Fibrous Proteins* (Ed. R. Borasky). Academic Press, N—Y, 1963.
14. Рейх Г., *Коллаген.* Изд. „Легкая пром". Москва, 1969,
15. Bulacovschi J., Chiriţă Gh., Medeleanu S., Ciobanu M., Bul. Inst. polit. Iaşi, XXIV (XXVII), *1—4*, s. VII, 17—23 (1978).
16. Tudose R.Z., *Procese şi utilaje în industria de prelucrare a compuşilor macromoleculari.* Ed. tehn., Buc., 1976.

COMPORTAREA REOLOGICĂ A SOLUŢIILOR DE COLAGEN

(Rezumat)

Se studiază comportarea reologică a soluţiilor de colagen de diferite concentraţii (0,8 ; 1,0 ; 1,5 ; 2,0 ; 2,5 şi 3,0% substanţă uscată) luînd în consideraţie sau făcînd abstracţie de factorul timp. Se pune în evidenţă faptul că soluţiile de colagen au o comportare de fluid pseudoplastic pe toată gama de concentraţii studiată corespunzător modelului Ostwald de Waele. În timp, soluţiile de colagen au comportare tixotropică, gradul de tixotropie variind cu concentraţia.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1–4, 1979
Secţia VII
TEXTILE. PIELĂRIE

C. Z. 678.66

INTERACŢIUNEA POLIURETANILOR CU IONII METALELOR ALCALINE ŞI ALCALINO-PĂMÎNTOASE

I. STUDIUL INTERACŢIUNILOR POLIURETANILOR CU IONII DE SODIU, POTASIU, MAGNEZIU şi CALCIU

DE

I. ROŞCA, MIRCEA PALAMARU, C. CIOBANU, GEORGE GRIGORIU şi ELENA ŞTEFANCU

1. Introducere. Interacţiunea poliuretanilor cu cationii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase, prezintă atît importanţă teoretică dar mai ales importanţă practică. Importanţa teoretică constă în obţinerea unor compuşi cu cationi ai metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase a căror structură, legături chimice, stabilitate şi proprietăţi nu sînt pînă în prezent studiate. Importanţa practică este determinată de necesitatea cunoaşterii proprietăţilor acestor compuşi în scopul îmbunătăţirii procesului tehnologic de obţinere a poliuretanilor şi de utilizare a lor în sfera procesului tehnologic.

Datorită grupelor funcţionale, poliuretanii pot interacţiona cu ionii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase.

Ionii de sodiu şi potasiu, provenind de la elementele respective din grupa I principală, iar ionii de magneziu şi calciu provenind de la elementele corespunzătoare grupei a II-a principale, au o structură electronică exterioară completă de opt electroni, asemănătoare gazelor rare. Stabilitatea structurii electronice exterioare, corelată cu sarcinile electrice şi razele ionilor respectivi, justifică interacţiunea lor cu poliuretanii care conţin grupări peptidice şi esterice [1], [2]. Aceşti cationi, avînd un strat exterior de opt electroni sînt polarizanţi slabi, ei înşişi polarizîndu-se puţin. Din această cauză la interacţiunea acestor ioni cu poliuretanii nu va avea loc o deformare apreciabilă a structurii lor electronice exterioare.

Tendinţa ionilor de sodiu, potasiu, magneziu şi calciu de a forma combinaţii complexe, este redusă din cauza configuraţiei stabile de gaz rar, precum şi din cauza razelor mari şi a acţiunii polarizante slabe pe care o au [3], [6]. Toţi complecşii acestor ioni sînt labili [7]. În aceşti compuşi, ionii respectivi au cifra de coordinaţie în general 4 sau 6, iar uneori poate fi şi mai mare [3], [6], [8]. În general aceşti ioni preferă ca donori atomi de oxigen, cu excepţia magneziului care manifestă preferinţă şi pentru liganzi cu atomi de azot [4], [6].

Constantele de formare a complecşilor elementelor din grupele I şi a II-a principale, stabilesc succesiunea [6]

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ \quad şi \quad Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}.$$

Totuși sînt și liganzi care complexează preferențial cu un cation din perechile Na^+, K^+ și Mg^{2+}, Ca^{2+}.

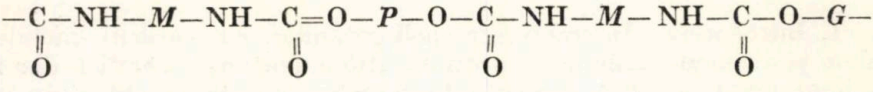
Interacțiunea grupelor peptidice cu ionii metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, are în mare măsură caracter ionic [3], [7].

În studiul pe care-l prezentăm, se scoate în evidență interacțiunea poliesteruretanilor aromatici cu ionii de Na^+, K^+, Mg^{2+} și Ca^{2+} în dimetilformamidă. Determinările experimentale indică o interacțiune slabă în cazul ionilor Na^+ și K^+, comparativ cu interacțiunea ionilor Mg^{2+} și Ca^{2+} în aceleași condiții de lucru.

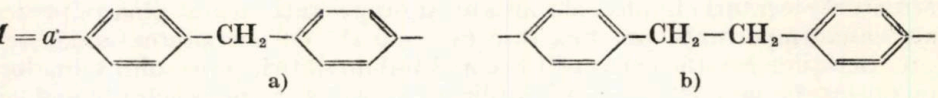
Se prezintă de asemenea și spectrele de absorbție în IR ale produselor rezultate din interacțiunile ionilor Na^+, K^+, Mg^{2+} și Ca^{2+} cu poliesteruretanul pe bază de diizocianat de difenilmetan.

2. Reactivi utilizați și solubilizarea acestora în dimetilformamidă.

2.1. În studiul de față au fost utilizați doi poliesteruretani pe bază de diizocianat de difenilmetan și respectiv dibenzil diizocianat, cu următoarea formulă generală :

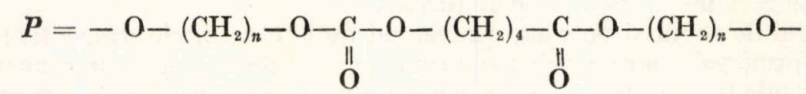


unde



a) b)

$G = -(CH_2)_n$ $n = 2$ sau 4



$n = 2$ sau 4

Pentru poliesteruretanul I $M = a$, în G $n = 4$, în P $n = 2$

Pentru poliesteruretanul II $M = b$, în G $n = 2$, în P $n = 4$.

Poliuretanii au un conținut de 2,2...2,4.10^{-3} moli grupări uretanice într-un gram de polimer.

2.2. Dimetilformamida utilizată este purificată prin metodele cunoscute, prezentînd următorul buletin de analiză : 500 ppm apă, urme de acid formic și urme de dimetilamină.

2.3. Clorurile de sodiu, potasiu, magneziu și calciu sînt de puritate analitică.

2.4. Sărurile anorganice ale metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, prezintă o solubilitate redusă în dimetilformamidă [9]. De exemplu : 100 g de dimetilformamidă dizolvă 0,05 g clorură de sodiu, 0,05 g clorură de potasiu, 0,05 g clorură de magneziu și 0,5 g clorură de calciu anhidre. Spre deosebire de acestea sărurile hidratate prezintă o solubilitate mult mai mare, 100 g de dimetilformamidă dizolvînd 20 g $MgCl_2 . 6H_2O$ și 22 g de $CaCl_2 . 6H_2O$. Clorurile de sodiu și potasiu care nu cristalizează cu apă de hidratare, prezintă însă o solubilitate redusă.

La dizolvarea clorurilor de magneziu și de calciu în dimetilformamidă, a fost pus în evidență un efect exoterm, datorat probabil afinității solventului pentru apa de hidratare. În acest caz, cantitatea maximă de sare dizolvată în dimetilformamidă corespunde concentrației 1 molar. Efectului exoterm i se mai atribuie și solvatarea cationului de magneziu.

3. Interacțiuni în soluție. Concentrațiile soluțiilor de dimetilformamidă în grupări uretanice și în sare, au fost cuprinse între 0,001 și 1 molar. Rezultatele obținute au dus la concluzia că la concentrații mici interacțiunile polimer-solvent și cation-solvent sînt mai puternice decît interacțiunea polimer-cation, din cauza solvatării excesive a acestora.

Studiile conductometrice, refractometrice și vîscozimetrice la concentrațiile de mai sus, nu au pus în evidență nici un fel de interacțiuni. Interacțiunea polimer-cation a putut fi pusă în evidență la concentrația 1 molar în grupări uretanice și în sare anorganică. Din soluție, în cazul ionilor de magneziu și calciu, separă un produs cu aspect și proprietăți diferite față de poliesteruretanii de plecare.

În cazul ionilor de sodiu și potasiu, interacțiunea polimer-cation nu a putut fi pusă în evidență nici la această concentrație.

Mod de lucru. La o soluție de poliesteruretan 1 molar, în grupări uretanice în dimetilformamidă, se adaugă cu picătura, la temperatura camerei, sub agitare o soluție 1 molar de sare de magneziu sau calciu în dimetilformamidă pînă la tulburarea mediului. În timp, precipită produsul de interacțiune poliuretan-cation metalic. Acesta se separă din mediul de reacție prin decantare. Urmele de solvent sînt îndepărtate prin uscare la etuva de vid, la temperatura de 50°C timp de 48 ore.

Pentru a se putea separa produșii rezultați din interacțiunea poliuretanilor cu ionii de sodiu și potasiu, s-a procedat astfel. Au fost amestecate sub agitare, cantități egale din soluții saturate de sare în dimetilformamidă și respectiv poliuretan în dimetilformamidă. După un timp de aproximativ 24 ore, solventul a fost îndepărtat la cald pînă la obținerea unui produs solid.

Cei patru produși obținuți pentru fiecare din poliuretanii utilizați, sînt solubili în dimetilformamidă. După uscare, toți produșii au fost analizați prin spectroscopie de absorbție în infraroșu.

4. Studiul influenței apei de hidratare a sărurilor și a apei adăugate în sistem. Pentru a se putea observa influența apei de hidratare a clorurii de magneziu asupra poliuretanilor, s-a determinat cantitatea minimă de apă, care prezentă în sistemul ternar poliuretan—dimetilformamidă—apă, determină scoaterea acestuia din soluție, concomitent cu obținerea unui produs cu proprietăți noi. Apare însă întrebarea. Cine contribuie mai mult la obținerea produsului? Cationul metalic, apa de hidratare, sau efectul lor cumulativ. Pentru elucidarea acestei probleme s-au studiat următoarele sisteme : a) poliuretan — dimetilformamidă — apă ; b) poliuretan — dimetilformamidă — apă—sare hidratată ; c) poliuretan — dimetilformamidă — sare hidratată.

4.1. *Sistemul poliuretan—dimetilformamidă—apă.* În acest studiu s-a utilizat numai clorura de magneziu hidratată, pentru că magneziul prezintă cea mai mare capacitate de complexare.

Într-un flacon cotat de 100 ml care conţine 2 g de poliuretan dizolvat în 90...100 ml de dimetilformamidă, se adaugă apă pînă la semn. Cantităţile luate în lucru şi rezultatele obţinute sînt rezumate în tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. crt.	ml DMF	g polimer	g apă	% apă	Observaţii
1	100,00	1	0,0	0.0	soluţie limpede
2	99,00	1	1,0	1,0	soluţie limpede
3	95,00	1	5,0	5,0	soluţie limpede
4	92,50	1	6,5	7,5	soluţie opalescentă
5	90,00	1	10,0	10,0	poliuretanul a fost scos din soluţie instantaneu

Se observă că din sistem poliuretanul separă în cazul cînd avem 90 ml dimetilformamidă, care conţin 2 g de poliuretan şi 10 ml apă. Deci la 10% apă adăugătă, poliuretanul este scos din soluţie.

4.2. *Sistemul poliuretan — dimetilformamidă — apă — sare hidratată.* Experienţele au fost efectuate adăugîndu-se în sistem pe lîngă apă şi sare hidratată dizolvată în dimetilformamidă.

Într-un flacon cotat de 100 ml care conţine 2 g de poliuretan dizolvate în 50 ml dimetilformamidă, se adaugă 20 ml soluţie 1 molar de clorură de magneziu în dimetilformamidă, apă cuprinsă între 0...10% şi solvent pînă la semn. Cantităţile luate în lucru şi rezultatele obţinute sînt rezumate în tabelul 2.

Tabelul 2

Nr. crt.	g polim. în 25 ml DMF	ml DMF	ml soluţie $MgCl_2$ în DMF	Nr. moli apă la 1 ion Mg^{+2}	ml apă	Observaţii
1	2	30	20	12	0,0	soluţie limpede
2	2	29	20	17,6	1,0	soluţie limpede
3	2	25	20	40,0	5,0	soluţia se tulbură la adăugarea apei
4	2	22,5	20	52,0	7,5	precipitarea este abundentă
5	2	10.0	20	144,0	20,0	precipitarea este foarte abundentă

Se poate observa că, pe măsură ce cantitatea de apă adăugată în sistem creşte, soluţia capătă o tentă opalescentă din ce în ce mai accentuată şi în final produsul separă din sistem. Din tabel reiese că produsul separă în cazul în care se adaugă : 5 g de apă, 2,16 g apă de hidratare şi 1,90 g clorură de magneziu. Însumînd avem 9,06 g (apă + apă de hidratare + sare), care adăugate în sistem duc la separarea produsului faţă de 10 g de apă adăugate pentru separare în sistemul poliuretan—dimetilformamidă—apă.

De aici putem trage concluzia că ionul metalic și apa de hidratare au un rol important în formarea produsului de interacțiune cation—poliesteruretan și la scoaterea acestuia din soluție.

4.3. *Sistemul poliuretan — dimetilformamidă — sare hidratată.* În aceste experiențe au fost utilizate soluții de clorură de magneziu și de calciu care conțin un mol de sare hidratată dizolvată în dimetilformamidă și soluții saturate de clorură de sodiu și clorură de potasiu în dimetilformamidă. Conținutul în grupări uretanice al soluțiilor de poliuretan în dimetilformamidă este tot 1 molar. Cantitățile luate în lucru și rezultatele obținute sînt rezumate în tabelul 3.

Tabelul 3

Nr. crt.	Sarea	Concentrația soluției	Cantitatea de polimer g	ml soluție DMF	Tip de polimer	ml soluție de sare	Observații
1	NaCl	saturată	4,58	10	I	40 ml	nu separă
					II	40 ml	nu separă
2	KCl	saturată	4,58	10	I	40 ml	nu separă
					II	40 ml	nu separă
3	$MgCl_2$	1 molar	4,58	10	I	8 ml	separă
					II	8,6 ml	separă
4	$CaCl_2$	1 molar	4,58	10	I	22 ml	separă
					II	24 ml	separă

În cazul experiențelor *3* și *4*, se constată după obținerea produsului de interacțiune o mărire a interacțiunii polimer—polimer. Din sistem separă în timp apa și dimetilformamida, pînă la îndepărtarea lor cantitativă. Produsele obținute sînt elastice și ușor solubile în dimetilformamidă.

5. Studiul spectrelor de absorbție în infraroșu ale poliuretanilor I și II, modificați cu ioni de sodiu, potasiu, magneziu și calciu. Spectrele au fost înregistrate pe un spectrofotometru cu rețea Perkin — Elmer 577, în film pe pastilă de bromură de potasiu, în domeniul 200...4 000 cm^{-1}.

În fig. 1 este reprezentat spectrul poliesteruretanului I de plecare. Apar vibrații la : 3 320 cm^{-1} care sînt atribuite grupării — NH — legate prin legături de hidrogen cu grupările carbonil din gruparea uretanică și esterică ; 2 940...2 860 cm^{-1} care se atribuie grupării — CH_2 — din lanțul poliesteric și dintre nucleele aromatice ; 1 720...1 730 cm^{-1} care se atribuie grupării carbonil esterice sau uretanice nelegată prin legături de hidrogen ; 1 690...1 700 cm^{-1} care se atribuie grupării carbonil legată prin legături de hidrogen ; 1 592 cm^{-1} care se atribuie legăturii carbon—carbon din nucleul benzenic ; 1 520 cm^{-1} care se atribuie zonei amidă II ; 1 385, 1 409, 1 430, 1 455 și 1 482 cm^{-1} care se atribuie vibrațiilor de deformație ale grupării — CH_2 — ; 1 138, 1 305 cm^{-1} atribuite grupărilor esterice și uretanice ; 1 037, 1 031 cm^{-1} care se atribuie legăturii — O — din ester și uretan ; 725, 738, 808, 825 cm^{-1} care sînt atribuite vibrațiilor de deformație specifice grupării — CH — din nucleul aromatic.

În fig. 2 este reprezentat spectrul poliesteruretanului II nemodificat. Apar vibrații la : 3 320 cm^{-1} care se atribuie grupării — NH — legată prin legături de hidrogen cu gruparea carbonil esterică și carbonil uretanică ; 2 940 ... 2 860 cm^{-1} care este atribuită grupării — CH_2 — din lanțul poliesteric și dintre nucleele aromatice ; 1 730 cm^{-1} care se atribuie grupării carbonil esterice sau uretanice nelegată prin legături de hidrogen ; 1 590 cm^{-1} care se atribuie legăturii carbon—carbon din nucleul aromatic ; 1 530 cm^{-1} care se atribuie grupării carbonil din gruparea uretanică din zona amidă II și vibrațiilor legăturii carbon—carbon din zona aromatică ; 1 450, 1415, 1 380 cm^{-1} care se atribuie vibrațiilor de deformație ale grupării —CH — ; 1 240, 1 220, 1 140 cm^{-1} care se atribuie vibrațiilor grupărilor esterice și uretanice ; 1 080 cm^{-1} care se atribuie grupării — O — din ester și uretan ; 840, 770, 740, 540 cm^{-1} care se atribuie vibrațiilor grupării — CH — din nucleele aromatice.

Spectrele poliesteruretanului I modificat cu ioni de sodiu, potasiu, magneziu și calciu sînt reprezentate în fig. 3, 4 și 5. În fig. 3 se observă că apar modificări spectrale în zonele : 2 420 cm^{-1} și 1 778 cm^{-1} care sînt deocamdată neidentificate. Probabil că aparțin legăturii carbon—azot din structura de uretanimină, legăturii carbonil din uretdionă. Toate picurile atribuite vibrațiilor grupării — CH — din ester și dintre nucleele aromatice sînt puternic modificate. De asemenea, sînt modificate picurile din 825...725 cm^{-1} cu modificări ale rapoartelor benzilor.

În fig. 4 este reprezentat poliuretanul modificat cu ioni de potasiu. Se observă că nu apar modificări față de spectrul de referință, fapt care ne conduce la concluzia că potasiul nu reacționează cu poliuretanul. În fig. 5 sînt reprezentați produșii obținuți în urma interacțiunii poliuretanului cu ionii de magneziu și calciu. În cazul magneziului apar vibrații noi la 3 500 cm^{-1}, care se atribuie grupării — NH — nelegate prin legături de hidrogen ; 2 420 și 1 780 cm^{-1} care se pot atribui ca și în cazul produsului cu sodiu, structurilor de uretan-imină și uretdionă. Vibrațiile grupărilor — CH_2 — uretanice și esterice sînt puternic modificate față de spectrul produsului inițial. În zona 800 cm^{-1} vibrațiile sînt modificate asemănător ca la proba cu sodiu.

În cazul poliuretanului modificat cu ioni de calciu, se observă că picul grupării — NH — se desparte în două picuri : unul la 2 460 cm^{-1} atribuit grupării — NH — nelegate prin legături de hidrogen și altul la 2 320 cm^{-1} atribuit grupării — NH — legată prin legături de hidrogen ; la 1 700...1 720 cm^{-1} cele două picuri ale grupării carbonilice legată și respectiv nelegată prin legături de hidrogen, se inversează față de spectrul de referință și față de proba modificată cu ioni de magneziu. Vibrațiile grupării — CH_2 — și ale grupărilor esterice și uretanice apar mai modificate decît la proba cu magneziu. În zona 800 cm^{-1} apar modificări privind raportul benzilor și intensitatea lor. De asemenea, sînt puternic perturbate și picurile grupărilor care conțin azot.

Spectrele poliesteruretanului II modificat cu ioni de sodiu, potasiu, magneziu și calciu sînt reprezentate în fig. 6 și 7. În fig. 6 este reprezentat spectrul poliuretanului modificat cu ioni de sodiu și potasiu. În cazul sodiului, în zona grupării — NH — nu apare nici o modificare față de spectrul de referință. De asemenea nu este modificată nici zona grupării — CH_2 —.

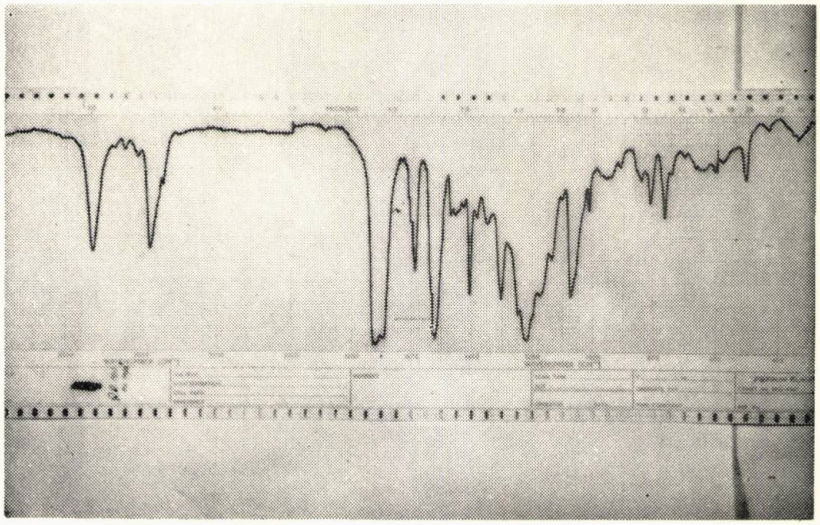


Fig. 1 — Spectrul de absorbție în infraroșu al poliesteruretanului I de referință.

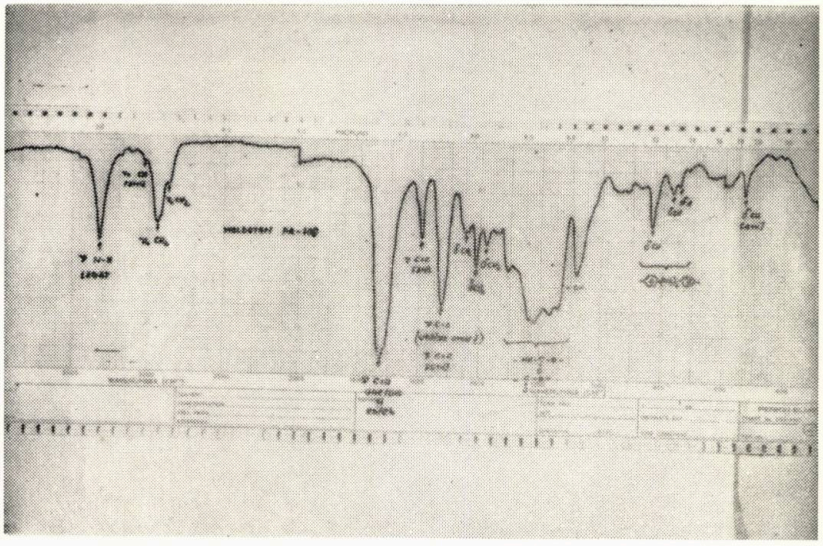


Fig. 2 — Spectrul de absorbție în infraroșu al poliesteruretanului II de referință.

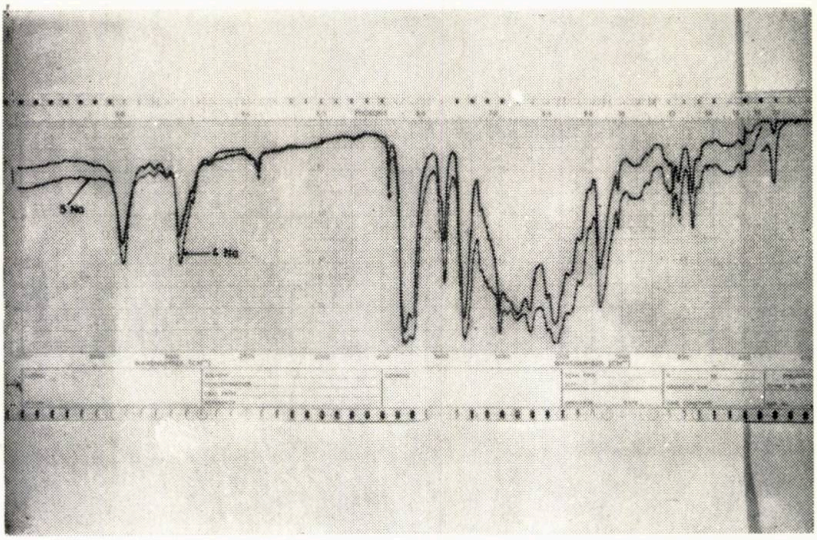


Fig. 3 — Spectrul de absorbţie în infraroşu al poliesteruretanului I modificat cu ioni de sodiu.

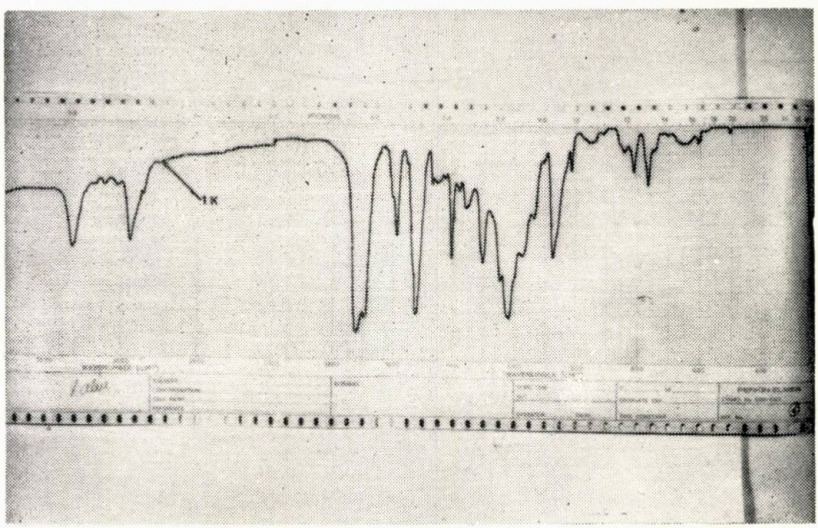


Fig. 4 — Spectrul de absorbţie în infraroşu al poliesteruretanului I modificat cu ioni de potasiu.

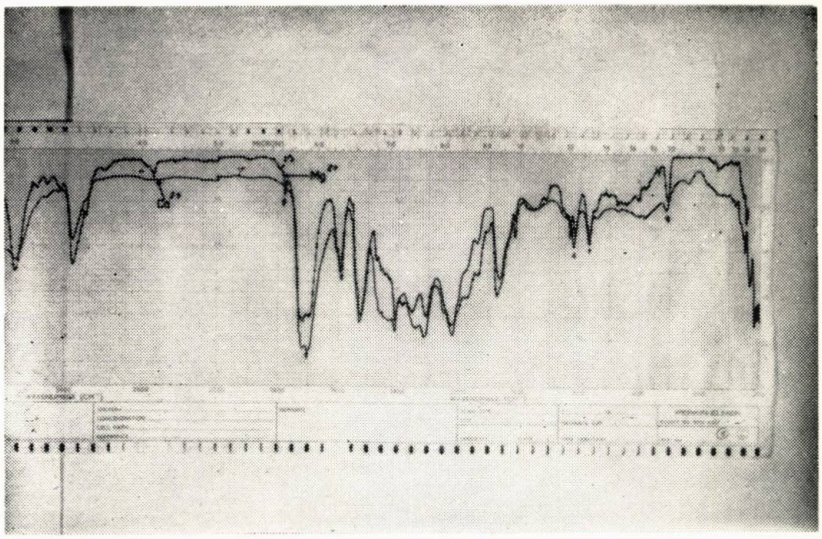


Fig. 5 — Spectrul de absorbţie în infraroşu al poliesteruretanului I modificat cu ioni de magneziu şi calciu.

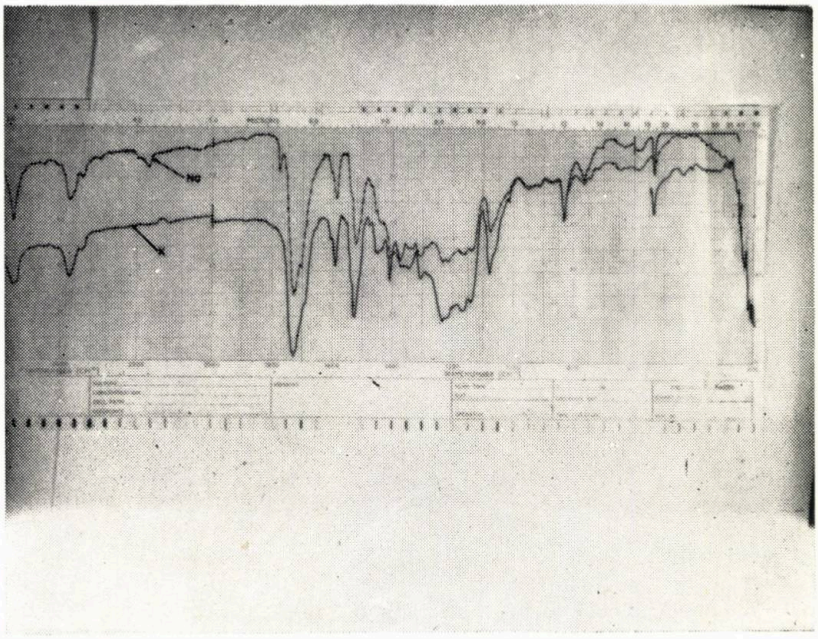


Fig. 6 — Spectrul de absorbţie în infraroşu al poliesteruretanului II modificat cu ioni de sodiu şi potasiu.

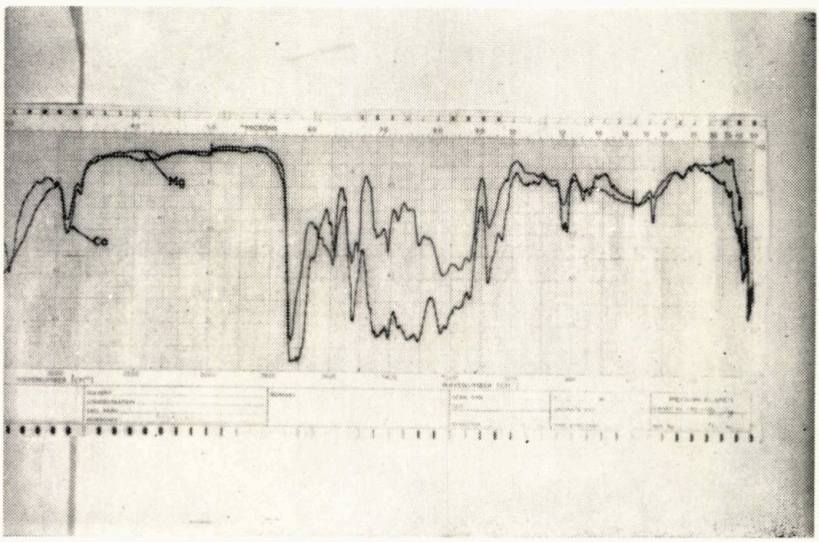


Fig. 7 — Spectrul de absorbție în infraroșu al poliesteruretanului II modificat cu ioni de magneziu și calciu.

Se observă apariția unui pic la 2 420 cm^{-1} ca și la poliesteruretanul I modificat cu ioni de sodiu și magneziu. Picul de la 1 778 cm^{-1} este atribuit grupării carbonilice din uretdionă ca și în cazurile anterioare. În zona grupării carbonil apar modificări esențiale față de spectrul de referință. De asemenea, modificările sînt mari și în zona vibrațiilor grupării $-CH_2-$ și ale grupărilor uretanice și esterice.

În cazul potasiului modificările care apar față de spectrul de referință sînt mai mari decît la proba cu poliesteruretan I. Zona grupării $-CH_2-$ după cum se vede din figură este perturbată. De asemenea, în zona fenilului dispare picul de la 730 cm^{-1}, față de spectrul de referință.

În fig. 7 este reprezentat spectrul poliesteruretanului modificat cu ioni de magneziu și calciu. Pentru magneziu se observă modificarea totală a zonei grupării — NH — legată prin legături de hidrogen, care se deplasează către 3 380 cm^{-1}, specifică grupării — NH — liberă. Picul grupării carbonilice se micșorează în intensitate. Apar o serie de carbonili legați între 1 660...1 600 cm^{-1}. Prin urmare se poate afirma că legăturile poliuretanului cu ionii de magneziu sînt de mai multe tipuri. Zona amidă II este și ea modificată. Picul dintre 1 600...1 500 cm^{-1} este despicat în trei picuri distincte, 1 510, 1 520, 1 528 cm^{-1} față de 1 525 cm^{-1} la proba de referință. Zona grupării $-CH_2-$ este modificată total. Vibrațiile grupărilor esterice și uretanice se modifică față de spectrul de referință prin rapoartele benzilor. Zona de la 800 cm^{-1}, atribuită grupării — CH — din nucleul aromatic, este modificată total. În această zonă nu mai apare picul caracteristic ca la poliesteruretanul I modificat cu ioni de magneziu.

În cazul ionilor de calciu, față de spectrul de referință, se observă modificări în zona grupării — NH —, prin apariția vibrațiilor grupării — NH — libere la 3 460 cm^{-1}. Zona grupării carbonilice nu este atît de modificată ca la proba cu magneziu, dar apare un pic distinct la 1658 cm^{-1} care se atribuie grupării carbonilice legate. De aici se poate trage concluzia că ionul de calciu completează mai slab decît magneziul, poliesteruretanul II. Zona amidă II nu este modificată față de zona grupării $-CH_2-$ care este modificată total. Vibrațiile grupărilor esterice și uretanice sînt perturbate mai mult ca la proba cu magneziu. Se modifică esențial vibrațiile grupării — CH — din zona 800 cm^{-1}. Apar picuri la 819 și 830 cm^{-1}, care nu sînt în spectrul de referință.

Pe baza interpretării acestor date experimentale se argumentează structura posibilă a compușilor obținuți prin interacțiunea poliuretanilor I și II cu ionii de magneziu și calciu, care va fi prezentată într-o lucrare viitoare.

Primită la 29 decembrie 1979

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie anorganică și analitică

BIBLIOGRAFIE

1. Helsop R. B., Jones K., *Inorganic Chemistry*, Elsevier Sci. Publ. Comp., Amsterdam, 1976,
2. Cotton F.A., Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience, London, 1972,

3. Wiliams R.J.P., *The Biochemistry of Sodium, Potassium, Magnezium and Calcium.* Quart. Rev., **24**, 331 (1970).
4. Hart W.A., Beumel O.F., *The Chemistry of Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, Caesium and Francium.* Pergamon, Oxford, 1975.
5. Jorgensen C.K., *Absorbtion Spectra and Chemical Bonding in Complexes.* Pergamon, London, 1961.
6. Lewis I., Wilkins R.G., *Modern Coordination Chemistry.* Interscience, New York, 1960.
7. Străjescu M., Teodor F., *Elemente de chimie bioanorganică.* Ed. „Dacia", Cluj-Napoca, 1979.
8. Eichorn G.L., *Inorganic Biochemistry.* Vol. 1 and 2, Elsevier Sc. Publ. Comp., Amsterdam, 1973.
9. * * * *Properties and Uses of Dimethylformamide* (DMF). Du Pont Industrial Chemical Department, Welmington, Delaware, U.S.A., 1979.

INTERACTION OF POLYURETANES WITH CATIONS OF ALCALINE AND EARTH-ALCALINE METALS (I)

(Summary)

The solubility in dimethylformamide of the inorganic salts of alcaline and earth-alcaline metals together with the cations interaction of these metals with aromatic polyestheruretanes have been investigated. The interaction was studied for various concentrations of water concentrations of the reactants and in accordance with the water added in system. The obtained products were analysed by infrared spectroscopy.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—4, 1979
Secția VII
TEXTILE. PIELĂRIE

C. Z. 678.742.3 ; 532.135

COMPORTAREA REOLOGICĂ A UNOR FIBRE POLIPROPILENICE

DE

RADU Z. TUDOSE, SORIN CIOVICĂ și M. CONDEANU

1. Introducere. În procesele de prelucrare, fibrele sînt supuse unor solicitări complexe, ce pot determina apariția unor deformații permanente sau reversibile. Descrierea unui proces de deformare impune cunoașterea ecuației reologice, care constituie expresia matematică a legăturii dintre tensiune, deformație și durata solicitării sau între tensiune și viteza de deformare.

Din punct de vedere practic, trebuie precizate domeniile de temperatură, tensionare, umiditate, mediu de lucru, precum și felul solicitării în care poate fi utilizat un material.

Abordarea teoretică a problemelor de reologie se face pe baza conceptului de corp cu comportare ideală, descrisă de ecuații matematice relativ simple. Prin combinarea acestor ecuații se obțin modele matematice ce pot descrie comportarea reală.

Cercetările de reologie a fibrelor sînt destul de numeroase [1]...[3]. Ele se referă la principalele tipuri de fibre naturale și chimice și — inițial — stabilesc corelațiile dintre elementele reologice ; ulterior se generalizează rezultatele obținute sub forma unor modele [4], [5] și se analizează influența elementelor structurale și a parametrilor tehnologici de prelucrare, cu utilitate practică evidentă [6], [7].

S-a studiat de asemenea influența diferitelor proporții de polimeri omologi asupra proprietăților reologice ale filamentelor polipropilenice [8] ; s-a stabilit faptul că un conținut ridicat de polimeri omologi reduce deformația instantanee și remanentă, neinfluențînd deformația întîrziată. S-a analizat influența raportului de întindere la filieră și a temperaturii de termofixare asupra proprietăților reologice ale fibrelor polipropilenice, în scopul reducerii timpului de recuperare a deformației [9], [10], ca și influența finețiii și torsiunii asupra caracteristicilor de elasticitate [11].

Rămîn neelucidate aspecte legate de comportarea fibrelor polipropilenice la unele solicitări statice sau dinamice.

Obiectul lucrării constă în determinarea comportării reologice a acestor fibre în domeniile elastic, viscoelastic și plastic.

2. Modul de lucru. S-au analizat fibre polipropilenice tip B și L, cu finețea de 1,5 ; 6,0 și 15 den :

a) diagrama efort-alungire s-a obținut la dinamometrul Fafegraph, pentru o distanță între cleme de 20 mm ;

b) curbele de relaxare a efortului s-au stabilit la dinamometrul L'Homargy, fibra fiind tensionată la valoarea prescrisă a efortului, corespunzătoare domeniului elastic, viscoelastic sau plastic și înregistrîndu-se modificarea în timp a tensiunii;

c) curbele de fluaj s-au obținut la balanța de încreștire.

Din curbele efort-alungire s-a determinat prin calcul statistic valorile alungirii și efortului la rupere, modulul inițial, limita elastică și viscoelastică pentru deformare și efort (metoda Coplan).

3. Rezultate experimentale. Elementele reologice determinate din curba efort-alungire sînt prezentate în tabelul 1. Rezultă că tenacitatea scade

Tabelul 1

Valorile elementelor reologice stabilite din diagrama efort-alungire

Titlul den	τ_r gf/den	Modulul de elasticitate		τ_{EL}	τ_{VE}	Alungirea la rupere ε_r		ε_{EL}	ε_{VE}
		gf/den	$\%\tau_r$	$\%\tau_r$	$\%\tau_r$	mm	%	$\%\varepsilon_r$	$\%\varepsilon_r$
1,5	6,00	0,280	4,7	54,3	78,3	9,78	48,9	28,20	47,13
6,0	5,06	0,141	2,8	60,5	81,7	7,34	36,7	38,00	61,60
15,0	3,30	0,177	5,3	44,2	78,8	15,30	76,5	10,85	27,50

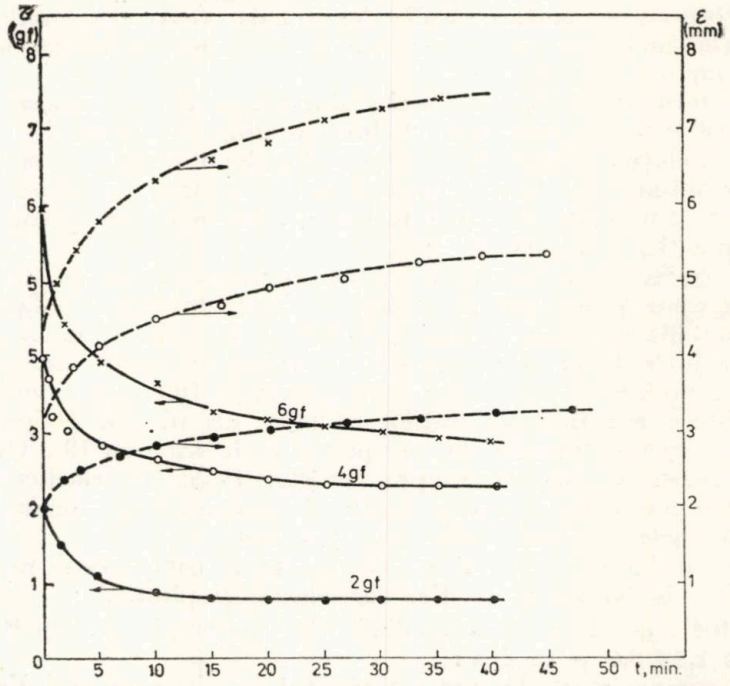


Fig. 1 — Curbele de relaxare a efortului și de fluaj, pentru diferite valori ale efortului inițial (fibră de 1,5 den).

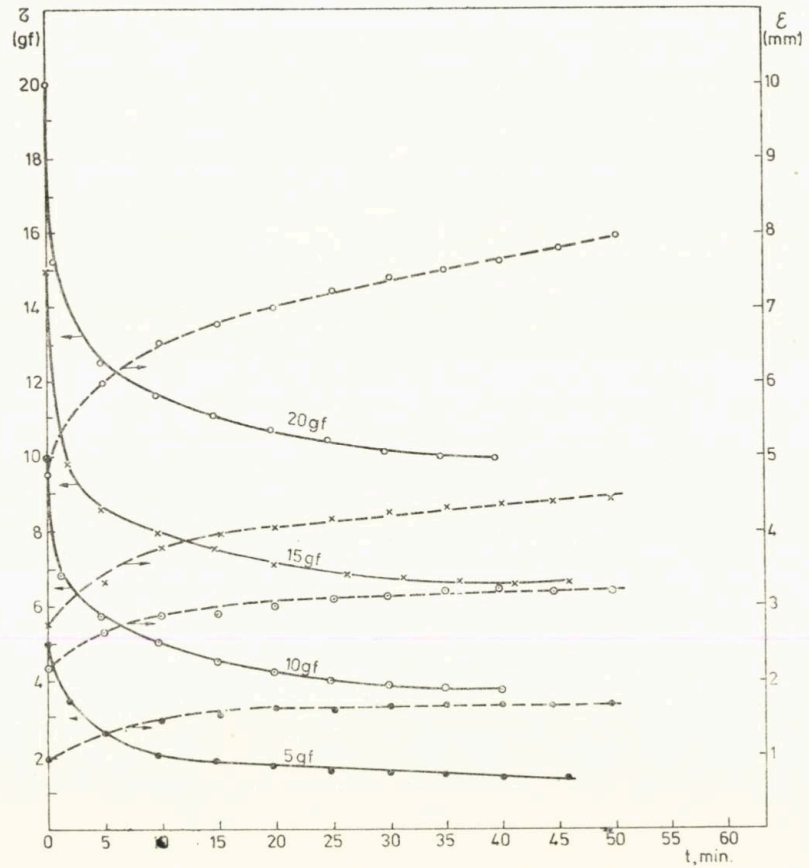


Fig. 2 —Curbele de relaxare a efortului și de fluaj pentru, diferite valori ale efortului inițial (fibră polipropilenică cu finețea de 6 den).

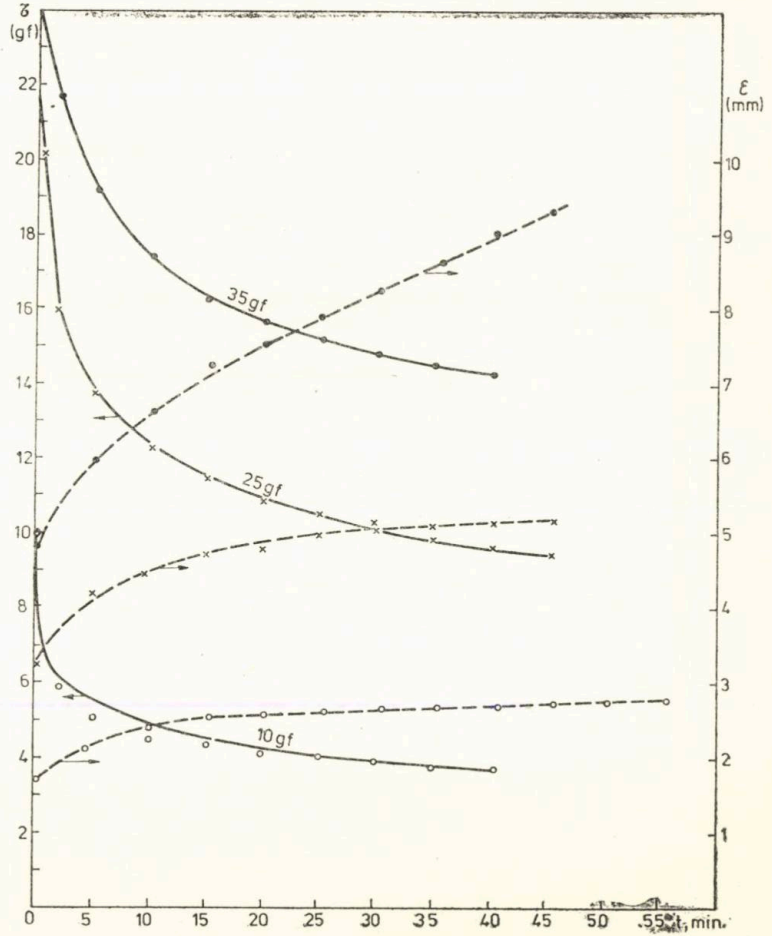


Fig. 3 — Curbele de relaxare a efortului și de fluaj, pentru diferite valori ale efortului inițial (fibră cu finețea de 15 den).

de la valoarea de 6 gf/den pentru fibrele de 1,5 den la 3,3 gf/den pentru cele de 15 den. Limita elastică reprezintă 54,3% și 44,2% din efortul la rupere pentru fibrele de 1,5 — respectiv 15 den —, iar limita viscoelastică are valori aproximativ egale pentru cele trei tipuri de fibră.

În consecință, cel mai extins domeniu elastic îl prezintă fibrele de 1,5 den, fapt confirmat și de alte studii [11]. Valorile ridicate ale limitei elastice față de alte tipuri de fibre chimice [12] sînt specifice polipropilenei, ceea ce permite să se prevadă o stabilitate dimensională ridicată a fibrelor polipropilenice și le recomandă — de exemplu — pentru confecționarea covoarelor.

3.1. *Determinări de relaxare a efortului.* E cunoscut faptul că valoarea sarcinii la rupere și alungirii la rupere din curba efort-alungire caracterizează incomplet comportarea fizico-mecanică a fibrelor, fapt ce a determinat studiul curbelor de relaxare și fluaj. Rezultatele medii obținute (indicînd și curbele de fluaj) sînt prezentate în fig. 1 ... 3.

Cu ajutorul datelor experimentale s-au obținut ecuații de regresie de mai multe tipuri, care descriu cantitativ corelația dintre cele două variabile : efort și timp.

Coeficienții de regresie au fost calculați prin metoda celor mai mici pătrate ; s-au determinat și rapoartele de corelație și determinare și eroarea standard a evaluării. Tabelele 2...4 prezintă ecuațiile obținute pentru domeniile de solicitare și finețe studiate.

Tabelul 2

Ecuațiile de relaxare a efortului pentru fibrele de 1,5 den, unde Y= valoarea efortului, gf ; X = durata solicitării, sec.

Valoarea efortului inițial τ_k gf	Ecuația
2,0	$Y = e^{0,385661-0,000599\,X}$ $Y = e^{0,352938-0,000911\,X}$ $Y = e^{0,378667-0,000827\,X}$
4,0	$Y = e^{0,946471-0,000644\,X}$ $Y = e^{1,143705-0,000366\,X}$ $Y = e^{0,906743-0,000543\,X}$
6,0	$Y = e^{1,362394-0,000394\,X}$ $Y = e^{1,335408-0,000367\,X}$ $Y = e^{1,487969-0,000358\,X}$

Tabelul 3

Ecuațiile de relaxare a efortului pentru fibrele de 6 den

Valoarea efortului inițial τ_k gf	Ecuația
5,0	$Y = e^{1,228081-0,000875\,X}$ $Y = e^{1,202078-0,000408\,X}$ $Y = e^{1,256996-0,000541\,X}$
10,0	$Y = e^{1,900820-0,000439\,X}$ $Y = e^{1,812870-0,000589\,X}$ $Y = e^{1,924591-0,000647\,X}$
15,0	$Y = e^{2,195000-0,000524\,X}$ $Y = e^{2,326200-0,000380\,X}$ $Y = e^{2,289536-0,000448\,X}$

Rapoartele de corelație prezintă valori ridicate (peste 0,95), indicînd faptul că cele mai multe puncte experimentale concordă cu ecuația de regresie stabilită.

S-a determinat grafic valoarea timpului de relaxare, în cazul tuturor tipurilor de fibră și a domeniilor de solicitare. Rezultatele s-au comparat cu cele obținute prin rezolvarea ecuațiilor exponențiale prezentate mai sus și sînt redate în tabelul 5.

Tabelul 4

Ecuațiile de relaxare a efortului pentru fibrele de 15 den

Valoarea efortului inițial τ_k gf	Ecuația
10,0	$Y = e^{1,789075-0,000483\,X}$ $Y = e^{1,864213-0,000476\,X}$ $Y = e^{1,826811-0,000444\,X}$
25,0	$Y = e^{2,766151-0,000484\,X}$ $Y = e^{2,760254-0,000459\,X}$ $Y = e^{2,822233-0,000427\,X}$
35,0	$Y = e^{3,139927-0,000400\,X}$ $Y = e^{3,088442-0,000419\,X}$ $Y = e^{3,155188-0,000399\,X}$

Tabelul 5

Valorile timpilor de relaxare

Finețea fibrelor, den	Valoarea inițială a efortului τ_k gf	Timp de relaxare	
		experim. sec	Calculat sec
1,5	2,0	1 530	1 580
	4,0	2 340	2 310
	6,0	3 360	3 644
6,0	5,0	1 560	1 524
	10,0	2 400	2 260
	20,0	3 600	3 620
15,0	10,0	1 600	1 508
	25,0	3 500	3 400
	35,0	4 500	4 544

Valorile calculate concordă cu cele determinate experimental și constituie un mijloc suplimentar de stabilire a tipului ecuației de relaxare a efortului. Se observă că timpii de relaxare cresc cu valoarea inițială a efortului, iar pentru domeniul elastic, timpii de relaxare sînt aproape egali indiferent de finețe, indicînd faptul că în acest domeniu fibrele prezintă aceeași rigiditate.

Curbele de relaxare a efortului permit stabilirea funcției de relaxare, aceasta avînd aceeași formă matematică ca a ecuației de regresie a curbei de relaxare.

3.2. *Determinări de fluaj.* Curbele de fluaj corelează deformarea unei fibre supusă la efort constant cu durata solicitării. Datele experimentale obținute au permis și în acest caz formularea unor ecuații de regresie care să descrie matematic fluajul. Coeficienții de regresie sînt prezentați în tabelele 6...7 pentru 10 tipuri de ecuații de regresie analizate.

Tabelul 6

Valorile coeficienților de regresie pentru determinări de fluaj (finețe 1,5 den)

Ecuația de regresie	Coeficienți			Raport de corelație	Raport de determinare
	A	B	C		
$Y = e^{A+B\ln X+C\ln X^2}$	0,67245	0,00022	0,01014	0,9982	99,64
$Y = A+B\ln X+C\ln X^2$	2,26404	−0,16621	0,04337	0,9975	99,50
$Y = A+BX+CX^{1/2}$	1,98666	−0,00028	0,04668	0,9974	99,49
$Y = 1/(A+B\ln X)$	0,59747	−0,04087	—	0,9967	99,35
$Y = AX^B$	1,45063	0,11353	—	0,9905	98,11
$Y = A+BX+C/X$	2,32204	0,00119	0,00000	0,9841	96,85
$Y = A+BX+CX^2$	2,56103	0,00056	−7,48617	0,9822	96,48
$Y = e^{A+BX+CX^2}$	0,84953	0,00046	−0,00001	0,9791	95,87
$Y = A+B\ln X$	0,97559	0,31969	—	0,9784	95,75
$Y = 1/(A+BX+CX^2)$	0,4267	−0,00017	0,00000	0,9708	94,24

Tabelul 7

Valorile coeficienților ecuațiilor de regresie pntru curbele de fluaj (finețe 6 den)

Ecuația de regresie	Coeficienți de regresie			Raport de corelație	Raport de determinare
	A	B	C		
$Y = e^{A+B\ln X+C\ln X^2}$	0,19394	0,01064	0,00631	0,9970	99,39
$Y = A+B\ln X+C\ln X^2$	1,31163	−0,03939	0,01526	0,9963	99,25
$Y = 1/(A+B\ln X)$	0,91991	−0,05122	—	0,9953	99,07
$Y = A+BX+CX^{1/2}$	1,27658	−0,00012	0,01926	0,9951	99,02
$Y = AX^B$	0,99727	0,08308	—	0,9907	98,15
$Y = A+B\ln X$	0,83581	0,13586	—	0,9828	96,58
$Y = A+BX+C/X$	1,53198	0,00019	−3,76900	0,9815	96,33
$Y = A+BX+CX^2$	1,43143	0,00043	—	0,9785	95,74
$Y = e^{A+BX+CX^2}$	0,35965	0,00028	0,00001	0,9751	95,08
$Y = 1/(A+BX+CX^2)$	0,69746	−0,00018	0,00000	0,9701	94,11

Tabelul 8

Valorile coeficienților de regresie pentru curbele de fluaj (finețe 15 den)

Ecuația de regresie	Coeficienți de regresie			Raport de corelație	Raport de determinare
	A	B	C		
$Y = e^{A+B\ln X+C\ln X^2}$	0,81477	0,14018	0,01053	0,9998	99,96
$Y = 1/(A+B\ln X)$	0,50647	−0,03813	0,07749	0,9998	99,96
$Y = A+B\ln X+C\ln X^2$	3,18298	−0,39908	0,06197	0,9994	99,87
$Y = A+BX+CX^{1/2}$	2,43060	−0,00029	0,00000	0,9993	99,86
$Y = AX^B$	1,50208	0,14780	0,00000	0,9954	99,09
$Y = A+BX+CX^2$	3,08021	0,00111	—	0,9890	97,80
$Y = e^{A+BX+C\ln X}$	1,13208	0,00030	−28,8791	0,9835	96,72
$Y = A+B\ln X$	0,18099	0,58552	—	0,9822	96,46
$Y = A+BX+C/X$	3,54278	0,00049	—	0,9812	96,27
$Y = 1/(A+BX+CX^2)$	0,32093	−0,00008	—	0,9729	94,66

Și în acest caz s-au obținut rapoarte de corelație ridicate, ceea ce permite să afirmăm că datele experimentale concordă cu ecuația de regresie.

Efectuîndu-se corelația dintre funcțiile de fluaj și relaxare, pe baza unor modele analogice, s-au obținut funcțiile $\tau = f(\varepsilon)$, care constituie de fapt expresia matematică a modelului reologic, dată în tabelele 9...11. Pentru fiecare tip de fibră și pentru fiecare din domeniile abordate : elastic, viscoelastic și plastic, s-au obținut cîte 20 ecuații de regresie. Cele de formă exponențială sau logaritmică prezintă rapoarte de corelație ridicate, descriind cel mai bine modelul reologic.

Se remarcă modificarea coeficienților de regresie funcție de domeniul solicitării fibrei și funcție de finețea acesteia, indicînd schimbarea modelului reologic pentru același tip de fibră, cu domeniul de solicitare.

Tabelul 9

Corelația $\tau = f(\varepsilon)$ în cazul fibrelor de 1,5 den

Valoarea efortului inițial gf	Ecuația de regresie	Coeficienți de regresie			Raport de corelație	Raport de determinare
		A	*B*	*C*		
2,0	$\tau = e^{A+B\varepsilon+C\varepsilon^2}$	2,913315	−1,40933	0,13564	0,9846	96,94
		4,095926	−2,17389	0,26048	0,9773	95,51
		4,154400	−2,36230	0,30769	0,9855	97,13
4,0		10,082859	−3,18494	0,29538	0,9897	97,94
		8,619437	−2,29440	0,20089	0,9857	97,16
		7,628610	−1,91209	0,14496	0,9945	98,90
6,0		3,040058	−0,84411	0,27004	0,9939	98,78
		2,675204	−0,30366	0,00894	0,9948	98,97
		1,165058	−0,26164	0,33472	0,9823	96,49

Tabelul 10

Corelația dintre τ și ε în cazul fibrelor de 6 den

Valoarea efortului inițial gf	Ecuația de regresie	Coeficienți de regresie			Raport de corelație	Raport de determinare
		A	*B*	*C*		
5,0	$\tau = A+B\varepsilon+C\varepsilon 2$	27,14258	−25,77998	6,47542	0,9798	96,01
		14,79731	− 9,81072	1,91721	0,9905	98,01
		11,32079	− 9,19929	2,17590	0,9965	99,30
10,0		22,08726	− 9,02985	1,08270	0,9981	99,62
		22,66232	− 9,76441	1,27520	0,7854	61,69
		26,36689	−11,70158	1,50432	0,9984	99,68
15,0	$\tau = e^{A+B\varepsilon+C\varepsilon^2}$	3,29432	− 0,20427	−0,01092	0,9981	99,61
		6,49823	− 1,55133	0,12830	0,9623	92,61
		5,56994	− 1,44819	0,14094	0,9643	93,00
20,0		3,94097	− 0,34543	0,01887	0,9980	99,60
		4,11869	− 0,41954	0,02047	0,9990	99,79

Tabelul 11

Corelația dintre τ și ε în cazul fibrelor de 15 den

Valoarea efortului inițial gf	Ecuația de regresie	Coeficienți de regresie			Raport de corelație	Raport de determinare
		A	*B*	*C*		
10,0	$\tau = e^{A+B\varepsilon+C\varepsilon^2}$	3,69561	− 0,86245	0,07569	0,9979	99,59
		5,66546	− 3,02727	0,52510	0,9876	97,54
		3,47537	− 0,98591	0,08195	0,9948	98,97
25,0		6,07070	− 1,26324	0,10300	0,9958	99,16
		5,57175	− 1,15840	0,10004	0,9948	98,95
		4,93345	− 0,64987	0,03595	0,9993	99,85
35,0	$\tau = (A+B\varepsilon+C\varepsilon^2)/\varepsilon^2$	417,24	−26,5559	13,0740	0,9993	99,86
		664,96	−93,8258	19,2254	0,9923	98,46

Comportarea reologică a fibrelor polipropilenice poate fi descrisă prin modelul mecanic Burgers. Deoarece modelul se obține prin compunerea în serie a modelului Maxwell cu unul Kelvin-Voigt, corpul posedă elasticitatea instantanee, elasticitate întîrziată și curgere viscoasă. Deformația totală ε este suma deformațiilor corpului Maxwell și Kelvin-Voigt :

$$(1) \qquad \varepsilon(t) = \frac{\tau_k}{G_1} + \frac{\tau_k}{\eta_1} t + \frac{\tau_k}{G_2} (1 - e^{-t/\theta r}) .$$

Deformația instantanee e dată de raportul τ_k/G_1 ; curba tinde asimptotic către o dreaptă cu panta τ_k/η_1 și ordonata la origine $\tau_k(1/G_1 + 1/G_2)$. Din curbele experimentale s-au determinat panta și ordonata la origine a asimptotei, ca și valorile deformației instantanee.

Ecuația poate fi scrisă sub forma generală

$$(2) \qquad \varepsilon(t) = M + Nt - OP^{-t},$$

unde

$$(3)] \qquad M = \frac{\tau_k}{G_1} + \frac{\tau_k}{G_2}, \quad N = \frac{\tau_k}{\eta_1}, \quad 0 = -\frac{\tau_k}{G_2}, \quad P = e^{1/\theta r} .$$

Valorile coeficienților ecuației M, N, O și P sînt indicate în tabelul 12.

Tabelul 12

Valorile coeficienților ecuației reologice corespunzătoare modelului Burgers

Finețea fibrelor den	Valoarea efortului inițial τ_k gf	M	N	O	P
1,5	2,0	3,05	$9{,}6899.10^{-5}$	0,95	1,000654
	4,0	4,62	$3{,}1446.10^{-4}$	1,30	1,000427
	6,0	5,85	$2{,}4875.10^{-4}$	1,85	1,000297
6,0	5,0	1,40	$1{,}3333{,}10^{-4}$	0,40	1,000641
	10,0	2,96	$2{,}1857.10^{-4}$	0,92	1,000417
	15,0	5,84	$8{,}0808.10^{-4}$	1,84	1,000278
15,0	10,0	2,50	$1{,}4184.10^{-4}$	0,90	1,000625
	25,0	4,20	$2{,}8070.10^{-4}$	1,20	1,000285
	35,0	6,68	$8{,}8495.10^{-4}$	2,00	1,000222

Utilitatea lor este evidentă, mai ales dacă se ține seama de faptul că determinarea directă a componentelor G_2, η_1 și θ_r este legată de dificultăți experimentale.

S-a constatat de asemenea o bună corelație între valorile elementelor reologice calculate din curbele de fluaj și cele găsite prin rezolvarea grafică a curbelor de relaxare, pe baza modelului reologic Burgers.

4. Concluzii. 1. S-au stabilit caracteristicile reologice din curbele efort-alungire, în cazul unor fibre polipropilenice cu finețea de 1,5 ; 6 și 15 den ;

2. S-au determinat funcţiile de răspuns în cazul unor solicitări la efort constant în domeniul elastic, viscoelastic şi plastic.

3. Pentru solicitări la efort constant (relaxare a efortului) se constată comportare diferită funcţie de fineţea fibrelor şi domeniul de solicitare. Ecuaţiile pentru care rapoartele de corelaţie au valorile cele mai mari sînt de tip exponenţial sau logaritmic.

4. S-au calculat timpii de relaxare, care au valori scăzute în comparaţie cu alte tipuri de fibre chimice, indicînd o comportare elastică superioară.

5. Variaţia alungirii funcţie de timp (la efort constant) a permis stabilirea funcţiilor de fluaj, care se modifică cu fineţea fibrelor şi domeniul de solicitare.

6. Corelaţia rezultatelor obţinute permit obţinerea ecuaţiei reologice şi analiza componentelor sale pe baza modelului de comportare viscoelastic a lui Burgers.

Notaţii

A, B, C, D — coeficienţi de regresie
M, N, O, P — notaţii
G_1 — modulul de elasticitate la forfecare
G_2 — modulul de elasticitate la forfecare
ε — deformaţia
ε_{EL} — limita elastică a alungirii
ε_i — alungirea la rupere
ε_{VE} — limita vîscoelastică a alungirii
η_1 — coeficient de viscozitate
θ_r — timp de relaxare
τ — efortul la tracţiune
τ_{EL} — limita elastică a efortului
τ_{VE} — limita viscolastică a efortului
τ_k — valoarea iniţială a efortului la determinările de fluaj şi relaxare
τ_r — tenacitatea
τ_{VE} — limita viscoelastică a efortului

Primită la 19 decembrie 1979

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de inginerie chimică

BIBLIOGRAFIE

1. Meredith R., *Mechanical Properties of Textile Fibers.* Amsterdam, 1956.
2. Meredith R., *Rheology of Fibers.* 1958.
3. Morton, Hearle, *Physical Properties of Textile Fibers.* London, 1962.
4. Lenk R.S., *Plastics Rheology.* London, 1968.
5. Tudose R.Z., *Procese şi utilaje în industria de prelucrare a compuşilor macromoleculari.* Ed. tehn., Buc,, 1976,
6. Winkler F., Bauer A., Nitzsche K., Faserforsch. Textiltechn., 25, *10*, 445 (1974).
7. Chapman B.M., J. Appl. Polym. Sci., 18, *21*, 3523 (1974).
8. Fülöp J., Kóczy L., Magyar Textiltechnika, *6*, 279 (1976).
9. Fülöp J., Kóczy L., Magyar Textiltechnika, *8*, 385 ; *10*, 504 ; *11*, 553 (1975).
10. Kardanov K.K., Zelenov I.V., Polim. Simp., 1971 (publ. 1972), *1*, 75—81, Sofia.
11. Гончарова Е. Б., Матер. всес. совещ. релаксационным явлениям полим., *2*, 112, 1974.
12. Poppel E., Ciovică S., Papier, *2*, 45 (1974).

RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF SOME POLYPROPYLENE FIBERS

(Summary)

Rheological behaviour of some polypropylene fibers tested in the elastic, viscoelastic and plastic domains are studied.

Relaxation and creeping functions are established ; from the correlation of this functions, mathematical models were obtained.

Material coefficients are modified with the variation of the fiber denier and with experimental field.

Experimental results agree with the mechanical models relations.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—4, 1979
Secţia VIII
TEXTILE. PIELĂRIE

C. D. 547.266

COMPORTEMENT À LA DESTRUCTION THERMIQUE DES QUELQUES THIO-AMINOACIDES

PAR

SAVEL IFRIM et ELENA MIHAI

1. Introduction. Les acides aminiques ayant du soufre dans leurs molécules, sont des produits naturelles avec une importance particulière. Ces produits se trouvent dans la composition des protéines de squélette et également dans la composition des fibres protéiques, comme les fibres de laine et de poil. Dans la structure et dans les propriétés physico-chimiques des ces composés, les thio-aminoacides manifestent un rôle prépondérant.

Compte-tenu de l'importance particulière des ces produits, nous avons effectué une étude concernant leur comportement à la destruction thermique. Dans ce but nous avons utilisé la méthode thermogravimétrique, méthode connue pour étudier la destruction thermique des plusieurs composés ayant une structure simple [1] ou bien macromoléculaire [2]. Dans quelques travaux antérieuers la méthode thermogravimétrique a été utilisée avec succés pour la recherche de la destruction thermique de la laine traitée dans un milieu alcalin [3], des quelques fibres protéiques [4] et également des quelques fibres synthétiques par rapport à la fibre de laine [5].

2. Partie expérimentale. On a étudié les thio-aminoacides suivants : cystéine, cystine et lanthionine. Afin de comparer les résultats obtenus pour les trois produits mentionnés on a cherché le comportement à la destructuion thermique également pour glutatione et alanine. Les produits utilisés ont été de très grande purité.

Les courbes thermogravimétriques pour chaque produit ont été enregistrées à l'aide d'un dérivatographe de type Paulik-Erdely M.O.M. Budapest. On a soumis à la destruction thermique d'échantillons pésant 0,0175 g chacun et on a travaillé avec une vitesse de chauffage plus lente, seulement de 4°C/minute. Dans le cas de la cystéine on a fait deux enregistrements avec de différentes sensibilités pour la courbe D.T.G., afin de mettre mieux en évidence les processus possibles.

Les courbes thermogravimétriques sont présentées dans les figures suivantes, à savoir : fig. 1*a* représente les courbes obtenues pour la cystéine, où on observe clairement le premier processus apparaissant à la destruction thermique du ce produit ; on a travaillé avec une sensibilité de 1/15. Fig. 1*b* représente les courbes obtenues également dans le cas de la cystéine, mais en travaillant avec une sensibilité de 1/5 pour la courbe D.T.G. ; ici on

observe mieux le deuxième processus. Fig. 2 représente les courbes thermogravimétriques obtenues pour la cystine, fig. 3 — pour lanthionine, fig. 4 — pour glutatione et fig. 5 — pour alanine.

En utilisant les courbes thermogravimétriques et par calcul on a obtenu les données indiquées dans les tableaux 1 et 2. Dans le tableau 1 on indique les limites de température pour chaque processus apparaissant à la destruction thermique, la perte en poids pour chaque processus, calculée à l'aide des courbes D.T.G. et l'énergie globale d'activation, calculée avec la méthode de Freeman—Carroll [6].

Tableau 1

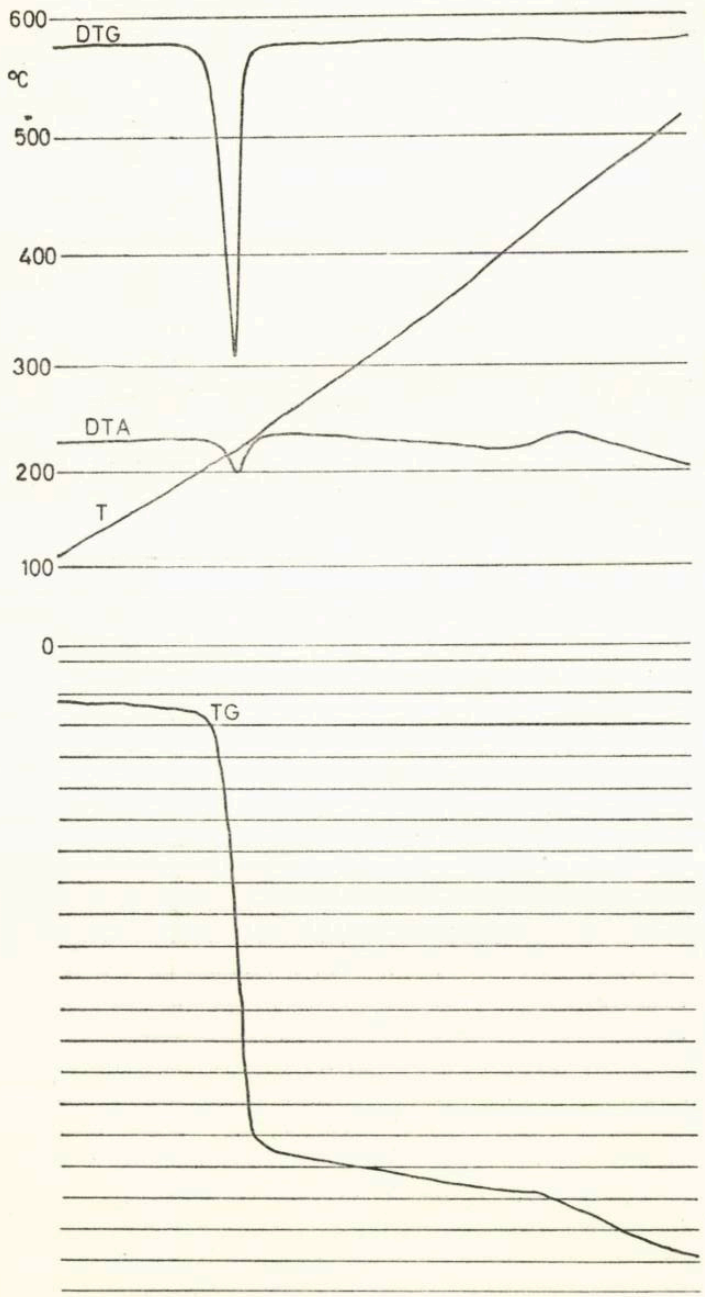
No	Produit	Processus	Limites de température pour chaque processus °C	Perte en poids pour chaque processus %	Énergie d'activation Kcal/mol	Résidu
1	Cystéine	I	188...335	84,87	107,39	—
		II	400...560	15,13	53,17	—
2	Cystine	I	200...356	79,91	147,85	—
		II	400...532	20,09	79,47	—
3	Lanthionine	I	236...530	100,00	103,32	—
4	Glutatione	II	175...237	25,31	109,30	—
		II	238...309	15,89		
		III	310...407	16,97		
		IV	408...572	41,94		
5	Alanine	I	218...484	100,00	46,38	—

Dans le tableau 2 sont indiquées les données obtenues pour les pertes en poids, calculées à l'aide des courbes T.G. pour différentes températures. Ces donées sont utiles pour comparer le comportement à la destruction thermique des produits analysés. On peut apprécier que les données se trouvant dans le tableau 2 reflètent la cinétique de la décomposition thermique.

Tableau 2

No	Produit	Température °C											
		180	190	200	210	220	230	250	270	290	300	400	500
1	Cystéine	0,8	1,2	2,2	3,03	19,9	74	80,3	—	—	83,4	87,5	97,2
2	Cystine	—	—	1,97	3,67	21,7	62,1	72,7	—	—	76,5	82,6	96,3
3	Lanthionine		—	1,08	—	—	—	2,98	18,7	73,4	82,9	91	98,6
4	Glutatione		4,8	13,92	18,7	21,9	24,62	9,45	34,2	37,7	39,6	57,9	85,7
5	Alanine	—	—	1,87	2,3	2,9	—	7,22	18,9	63,6	86,3	98,65	—

En chauffant de la cystéine dans une éprouvette, on observe que les premières bulles de gaz pénétrant dans une solution d'acétate de plomb produisent le noircissement de cette solution.


600
DTG
°C
500
400
300
DTA
200
T
100
0
TG

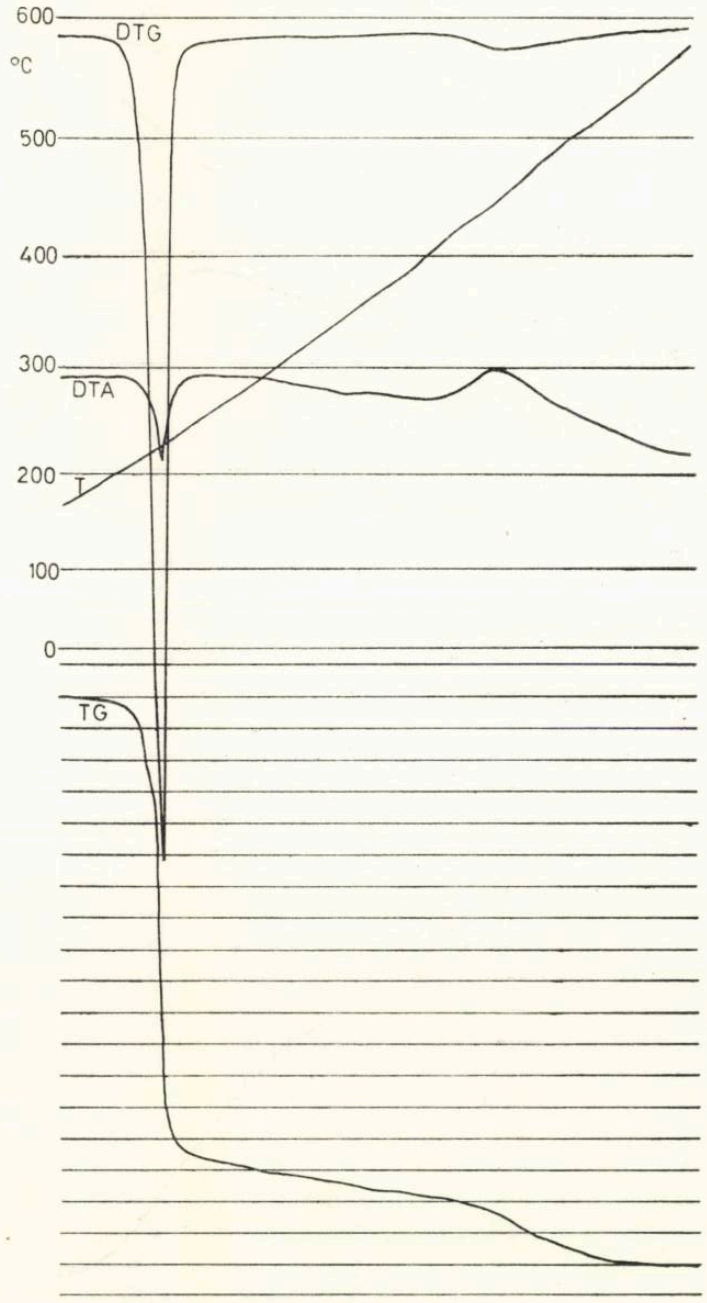

600
DTG
°C
500
400
300
DTA
200
T
100
0
TG

Fig. 1

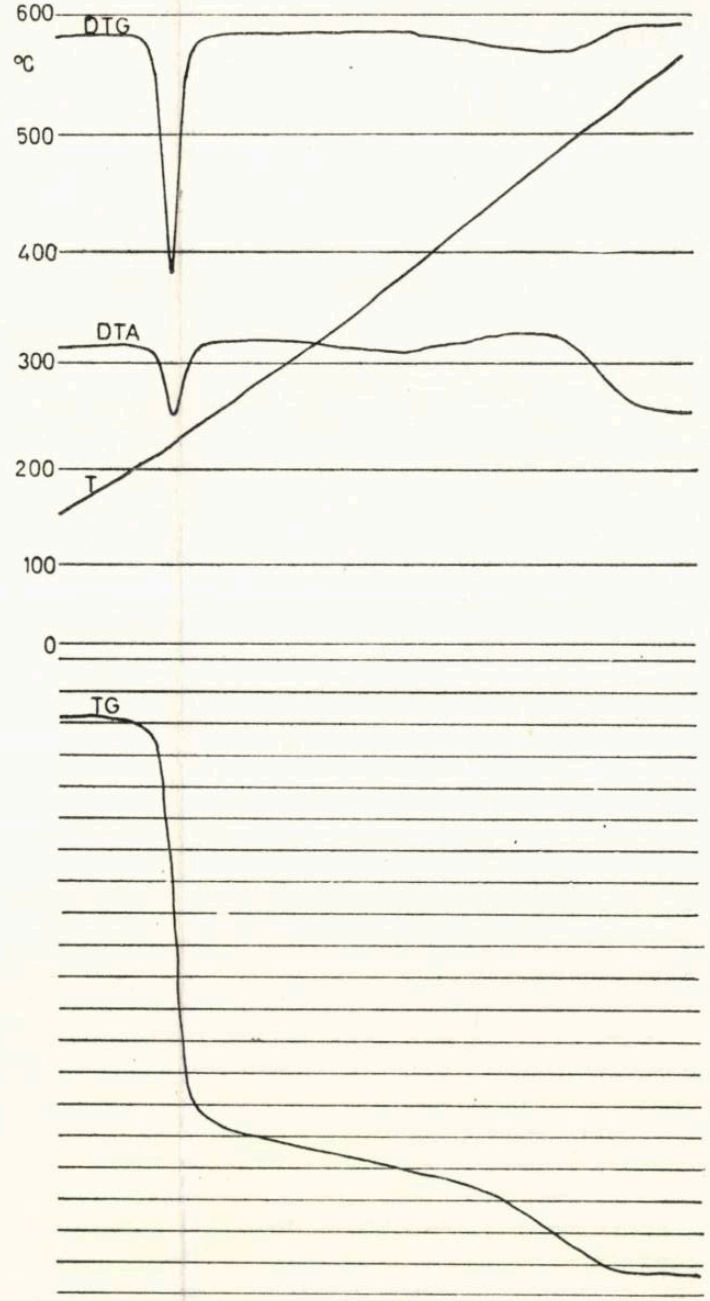

600
DTG
°C
500
400
DTA
300
200
T
100
0
TG

Fig. 2

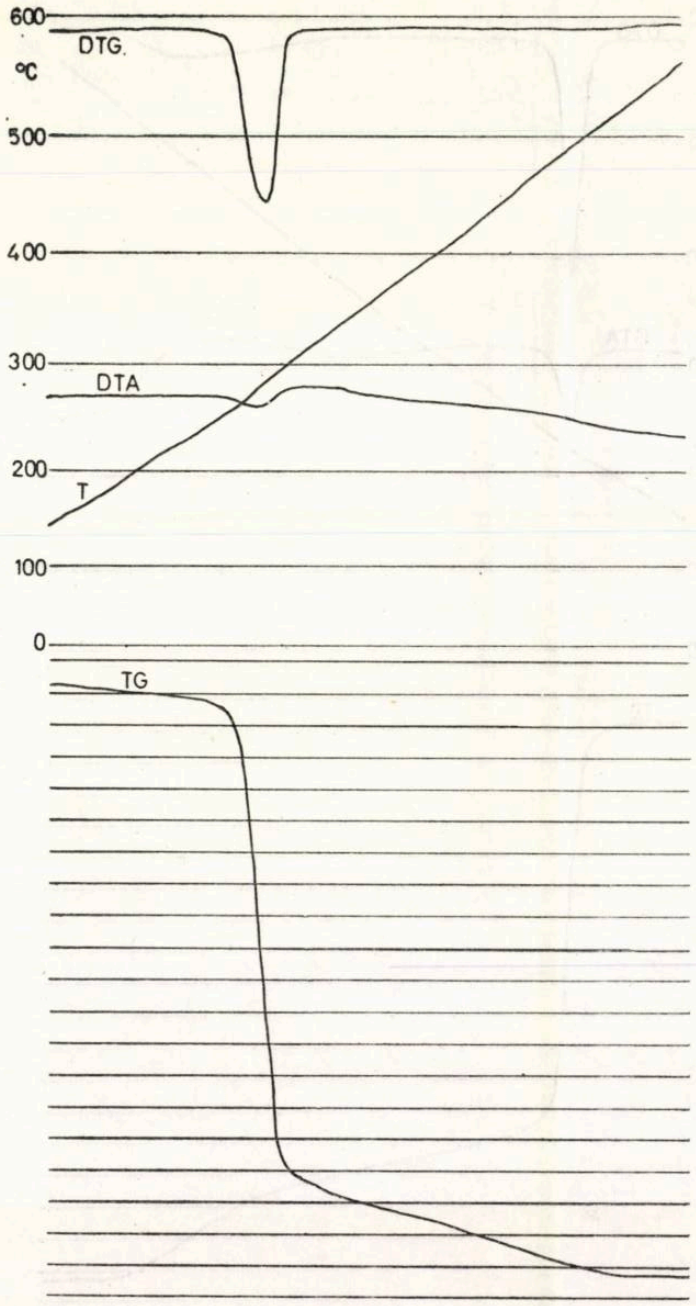


Fig. 3

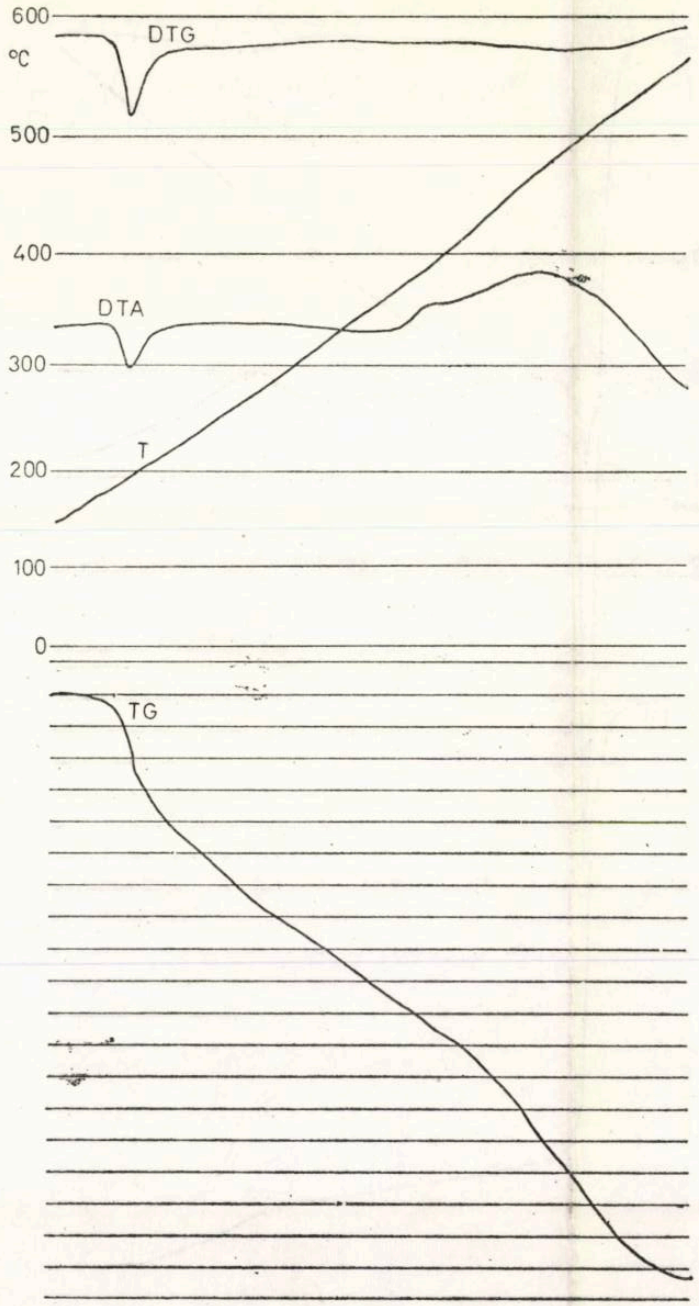


Fig. 4

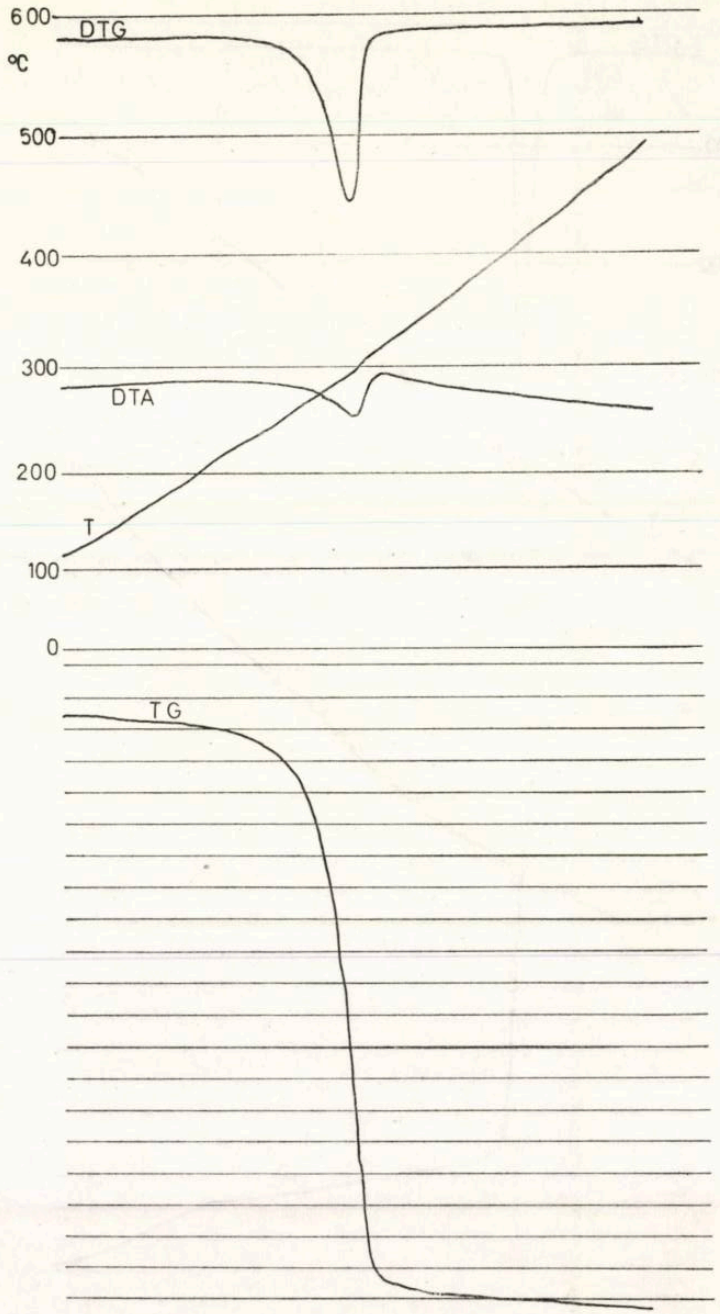


Fig. 5

3. Interprétation des résultats. La première observation qui se dégage de l'étude des courbes thermogravimétriques obtenues montre que les produits analysés ne contiennent pas de l'eau. On connaît que le processus de l'élimination de l'eau commence aux températures au dessous de 100°C. Dans le cas des substances soumis à la thermodestruction, la plus petite température à laquelle on constate des pertes en poids est de 190°C (le cas du glutatione). Il faut souligner que cette température coïncide avec la température de fulsion du glutatione, connue dans la littérature [7]; ainsi comme on connaît le processus de décomposition du glutatione commence à la fois avec le processus de fusion de ce produit.

Bien qu'à la première observation les allures des courbes thermogravimétriques obtenues pour cystéine, cystine et lanthionine apparaissent presque identiques, cependant par une recherche plus détaillée on peut constater des différences. Ainsi comme on observe en regardant le tableau 1, pour cystéine et cystine apparaissent deux processus pendant la décomposition thermique, tandis que dans le cas de la lanthionone (fig. 3) il y a un seul processus, lequel s'étend dans un intervalle plus large de température, d'environ 200°. La décomposition thermique de l'alanine se passe de même dans un seul processus, lequel s'étend dans un intervalle beaucoup plus large de température, d'environ 270°. En regardant les données indiquées dans le tableau 1, on observe que le processus de décomposition thermique de la cystéine commence à une température plus basse que la température de décomposition de l'alanine ; ce comportement différent peut être expliqué probablement par la présence du groupe thiolique — SH, lequel peut se détacher plus vite, parce que la liaison C — S est plus faible. On connait dans la littérature que l'énergie de liaison C — S est de 62 Kcal/mol [8], donc plus faible que l'énergie de la liaison C — N, ou C — C.

Compte-tenu des énergies de liaison, on peut interpréter que la décomposition thermique des thioaminoacides commence par la rupture de la liaison C — S, suivie par la rupture de la liaison C — N (avec l'énergie de liaison 69,7 Kcal/mol) et finalement il apparaît la rupture des liaisons C — C (avec l'énergie de liaison 83,1 Kcal/mol).

Les essais de laboratoire et les énergies de liaison permettent à énoncer la supposition d'après laquelle le processus de la destruction thermique des thioaminoacides commence par l'élimination de l'hydrogène sulfuré, ensuite par l'ammoniaque et finalement par le bioxyde de carbon.

On observe des pertes en poids aux températures plus basses également dans la cas du glutatione, produit lequel contient aussi le groupe thiolique libre. Mais dans le cas du glutatione apparaissent quatre processus à la destruction thermique ; compte tenu de sa structure chimique beaucoup plus différente, pendant le chauffage peuvent apparaitre des autres réactions chimiques et par conséquence des nouveaux produits de sorte que le nombre des processus apparaissant à la décomposition thermique est beaucoup plus grand.

Dans le cas de la cystéine et de la cystine apparaissent deux processus à la destruction thermique et leurs limites de température sont respectivement très approchées. Ce comportement peut être expliqué par la scission de la cystine en deux parties identiques par la rupture de la liaison S — S (l'énergie de liaison 50,9 Kcal/mol), en résultant des parties identiques de

molécules, ayant la même structure chimique et bien entendu identique avec celle de la cystéine ; c'est donc normal d'avoir le même comportement à la destruction thermique.

Les données contenues dans le tableau 2 montrent que la plus rapide décomposition se passe dans le cas du glutation et probablement commence par le perte de l'hydrogène sulfuré. Pour touts les autres produits analysés la décomposition commence au-dessus de 200°C et devient notable au-dessus de 220°C. En utilisant ces données on peut interpréter que la cinétique de la destruction thermique est très semblable pour la cystéine et la cystine, puisque après la scission de la liaison S — S apparaît probablement le même produit. La décomposition de l'alanine commence à une température plus élevée, au-dessus de 250°C. La symétrie structurale parfaite de cette substance lui détermine problablement une résistance plus élevée par rapport aux autres produits analysés.

Dans le cas de l'alanine, produit n'ayant pas du soufre dans la molécule, les pertes en poids à la même température sont beaucoup plus petites que les pertes enregistrées dans le cas de la cystéine, de la cystine et du glutatione. On peut conclure de là que pour les substances qui ne contiennent pas du groupe thiolique, le processus de destruction thermique commence aux températures plus élevées.

Compte tenu des valeurs de l'énergie globale d'activation, on peut supposer que dans le cas de l'alanine et de la lanthionine, pour lesquelles le processus de destruction se déroule dans une seule étape, ce processus a lieu d'après un mécanisme plus simple que dans le cas des autres produits, ayant les valeurs d'énergie d'activation beaucoup plus grandes. Puisque les processus de destruction ne se déroulent pas dans les mémes limites de température, la complexité du mécanisme de destruction augment à la fois avec l'augmentation de la complexité structurale des produits (à partir de l'alanine au glutatione).

Puisque les deux processus de décomposition de la cystine et de la cystéine se déroulent approximativement dans les mêmes limites de température, compte tenu de valeurs de l'énergie d'activation on peut conclure que la cystéine est moins stable à la destruction thermique par rapport à la cystine et de même pour l'alanine par rapport à la lanthionine.

4. Conclusions. L'étude du comportement à la destruction thermique des quelques thioaminoacides par rapport aux autres deux produits conduit aux conclusions suivantes :

1. Les courbes thermogravimétriques obtenues ont une allure caractéristique pour chaque produit analysé.

2. Il y a une grande ressemblance concernant le comportement à la destruction thermique de la cystéine et de la cystine.

3. Les produits étudiés ayant des groups thioliques dans leurs molécules se décomposent par chauffage plus vite que les produits qui ne contiennent pas de tels groups.

4. Dans le cas du glutatione le processus de décomposition thermique commence à la plus basse température, laquelle coïncide avec son point de fusion. Pour ce produit il apparaît quatre phases pendant la décomposition thermique, le processus tout entier étant plus complexe.

5. On suppose que le processus de décomposition thermique commence d'abord par la rupture de la liaison C — S, ensuite C — N et finalement par la rupture dès liaisons C — C.

6. Dans le cas de l'alanine, substance qui ne contient pas des groups thialiques dans sa molécule, le processus de destruction thermique commence aux températures plus élevées.

Reçue le 2 Avril 1979

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Finissage Textile

BIBLIOGRAPHIE

1. Popescu M., Todor N.D., Revista de Chimie, **29**, *10*, 987 (1978).
2. Bacon K., J. Polymer Science, **42**, *139*, 15 (1960).
3. Ifrim S., Mihai E., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XVI(XX)**, *3—4*, s, VI, 13 (1970).
4. Ifrim S., Mihai E., Bul. Inst, polit. Iaşi, **XVIII(XXII)**, *1—4*, s, VII, 41 (1972).
5. Ifrim S., Mihai E., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XXII(XXVI)**, *1—4*, s, VII, 37 (1976).
6. Freeman E.S., Caroll B., J. Phys. Chem., *62*, 234 (1965).
7. Bodea C., *Tratat de biochimie vegetală*. Partea *I*, vol. I, Ed. Acad. R.S.R., Buc., 271, 1964.
8. Murgulescu I.G., *Introducere în chimia fizică*. Vol. I, Ed. Acad. R.S.R., Buc., p. 205, 1976.

COMPORTAREA LA DESTRUCŢIA TERMICĂ A UNOR TIOAMINOACIZI

(Rezumat)

Se studiază comportarea la destrucţia termică a unor tioaminoacizi şi a altor doi compuşi, care nu conţin sulf. Din cercetarea curbelor termogravimetrice obţinute rezultă că ele au o alură caracteristică pentru fiecare produs analizat. Compuşii studiaţi nu conţin apă. Se constată că există o mare asemănare privind comportarea la destrucţia termică a cisteinei şi cistinei. Produşii studiaţi care conţin grupe tiolice în molecule se descompun mai repede la încălzire, decît produşii care nu conţin astfel de grupe.

În cazul glutationului procesul de descompunere termică începe la temperatură mai joasă, temperatură care coincide cu punctul său de topire. La acest produs apar patru trepte în timpul descompunerii termice, procesul total fiind mai complex.

Se presupune că procesul descompunerii termice începe mai întîi prin ruperea legăturii C — S, urmată de ruperea legăturii C — N şi final de ruperea legăturilor C — C. În cazul alaninei, compus care nu conţine grupe mercaptanice în moleculă, procesul de destrucţie termică începe la temperaturi mai ridicate.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—4, 1979
Secția VII
TEXTILE. PIELĂRIE

C.Z. 667.2:543.253

STUDIUL POLAROGRAFIC AL COLORANTULUI ERIOCHROMSCHWARZ T (C.I. 14645)

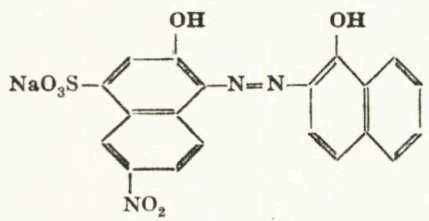
DE

CORNELIA IOAN

1. Introducere. În literatura de specialitate, indicații asupra folosirii metodei polarografice pentru analiza cantitativă a unor coloranți azo sînt prezentate în lucrările lui E. Coates și B. Rigg [2], M. Perkins și G. F. Reynolds [9], T. M. Florence și G. H. Aylward [3], [4], F. Wolf, U. Koch și S. Keil [10], [8] și alții. În cele mai multe lucrări se studiază coloranții azo complexabili și complecșii acestora cu ioni metalici.

În lucrările noastre [5], [6], [7] s-au prezentat condițiile de analiză polarografică a colorantului Eriochromviolett B (C.I. 15670) a și complecșilor săi cu Cr^{3+} și s-a pus în evidență prezența unităților dimer ale colorantului în soluție. Pornind de la aceleași condiții de analiză, în lucrarea prezentată se studiază polarografic colorantul Eriochromschwarz T (C.I. 14645).

Colorantul Eriochromschwarz T prezintă două grupe polarografic active : — N = N și — NO_2, conform cu structura sa



Prezența grupei nitro, așa cum se indică și în lucrarea lui E. Coates [1], mărește interacțiunea între molecule prin delocalizarea electronilor și efectul de polarizare produs. Ca urmare va crește stabilitatea unităților dimer de colorant din soluție.

2. Rezultate experimentale. Colorantul comercial a fost purificat prin precipitare cu HCl din soluție apoasă, ceea ce a permis separarea sa sub formă de acid sulfonic. Prin analiza azotului prin metoda Kjeldahl a rezultat o puritate de 83,0% (în acid sulfonic).

Pentru menținerea colorantului în soluție în limite mai largi de concentrație și în prezența unui conținut mare de săruri s-a folosit ca solvent

amestecul apă—etanol cu un conținut de 38,3% și 66,6% (în volume) alcool etilic. Soluția polarografiată a fost tamponată la pH 4,85 și respectiv 5,55 cu acid acetic—acetat de sodiu asigurîndu-se astfel prezența în soluție a unei singure specii de colorant (RH_2^-) și menținerea constantă a ionilor H^+ în timpul reducerii pe picătura de mercur. Soluția analizată a conținut KCl 0,33 m, ca electrolit indiferent. Pentru eliminarea oxigenului s-a barbotat azot.

Conductibilitatea electrică a soluțiilor polarografiate a fost măsurată cu un conductometru Radelkis OK 102. S-a găsit astfel pentru soluția ce conține 38,3% alcool o rezistență specifică de 61 Ω, iar pentru soluția ce conține 66,6% alcool o rezistență specifică de 113 Ω. Pentru că s-a verificat că nici celula electrolitică nu introduce o rezistență apreciabilă, rezultă că valoarea iR este neglijabilă.

Curbele polarografice au fost ridicate cu un polarograf Radelkis OH 102 folosind vitezele de schimbare a potențialului de 16 min/2 000 mV, 60 min/2 000 mV și 120 min/2 000 mV, precum și o celulă polarografică racordată la un electrod saturat de calomel.

2.1. *Influența concentrației.* Folosind ca solvent apa, chiar la concentrație mică de colorant ($12{,}6 \cdot 10^{-5}$M) nu a fost posibilă obținerea unor trepte polarografice nete, în aceste condiții fiind vizibilă precipitarea sa.

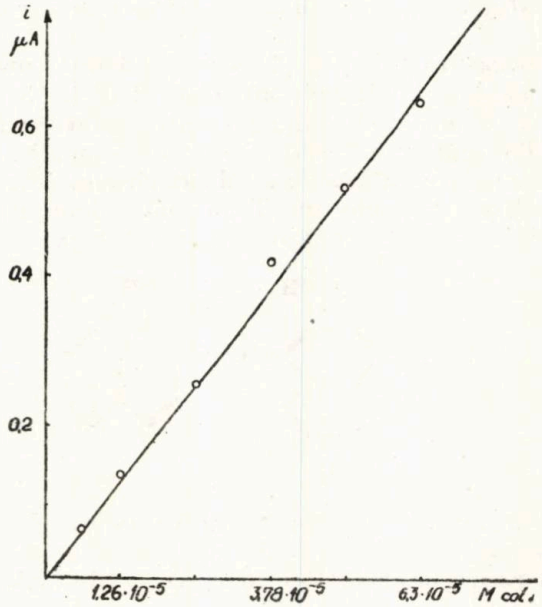


Fig. 1

În amestecul apă—etanol, cu un conținut de 38,3% alcool (în volume) s-au putut analiza polarografic soluții cu concentrațiile $0{,}63.10^{-5}$...$6{,}3.10^{-5}$ M colorant. În aceste condiții se obține o singură treaptă cu $E_{1/2} = 310...315$ mV a cărei înălțime este direct proporțională cu concentrația colorantului (fig. 1).

La concentraţii mai mari de colorant ($6{,}3.10^{-5}$ ... $31{,}5.10^{-5}$M) înălţimea pragului este aproape constantă şi în prezenţa gelatinei este vizibilă formarea de precipitate.

Pentru curbele obţinute în domeniul de concentraţie $0{,}63 \cdot 10^{-5}$... $6{,}3 \cdot 10^{-5}$M s-a calculat constanta curentului de difuzie I şi s-a obţinut valoarea medie $I = 5{,}01$. Comparînd această valoare cu cea obţinută în acelcaşi condiţii pentru colorantul Eriochromviolett B ($I = 3{,}05$) care prezintă şi o masă moleculară mai mică, rezultă că înălţimea treptei colorantului Eriochromschwarz T corespunde reducerii nu numai a grupei azo ci şi a grupei nitro, în fiecare reducere consumîndu-se cîte patru electroni. Deci în aceste condiţii pragul de reducere al grupei azo nu este separat de cel al grupei nitro. Cercetarea mai atentă a curbei obţinute în aceste condiţii arată totuşi schiţarea unei separări (fig. 2 şi 3).

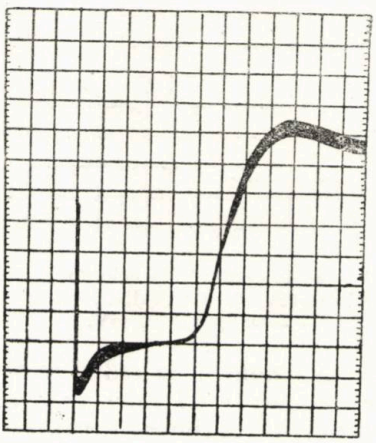


Fig. 2 — $c = 3{,}78.10^{-5}$M colorant ; sensibilitatea = 12.10^{-9} A/div.; viteza=60 min/2000 mV.

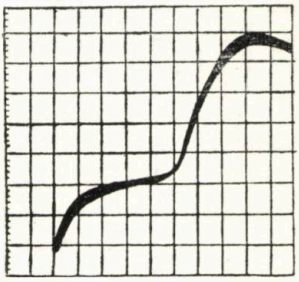


Fig. 3 — $c = 2{,}52.10^{-5}$ M colorant ; sensibilitatea = 12.10^{-9} A/div. ; viteza=60min/2000mV.

Folosind ca solvent amestecul apă—etanol, cu un conţinut de 66,6% alcool (în volume) s-a putut lărgi domeniul de concentraţie al soluţiilor de colorant analizate. S-au cercetat astfel soluţii cu concentraţia cuprinsă între $1{,}26.10^{-5}$ M şi $31{,}5 \cdot 10^{-5}$M colorant. În aceste condiţii s-au obţinut două praguri, primul cu $E_{1/2}$ între 325 şi 356 mV corespunde reducerii grupei azo, al doilea cu $E_{1/2} \sim 550$ mV corespunde reducerii grupei nitro. La concentraţii mari, pragul al doilea este întins şi aproape egal cu primul (fig. 4).

La concentraţii mai mici, pentru că primul prag se deplasează spre potenţiale mai pozitive, pragul doi se conturează mai bine dar scade mai mult decît primul prag (fig. 5).

Urmărind variaţia înălţimii primului prag în funcţie de concentraţie s-a obţinut o directă proporţionalitate (fig. 6, dreapta *a*). În cazul pragului doi şi al pragului total, se obţin în acest grafic drepte (dreapta *b* şi respectiv dreapta *c*) care nu trec prin origine.

2.2. *Analiza logaritmică a curbei polarografice.* Analiza logaritmică a treptei polarografice obţinute în cazul folosirii solventului apă—etanol cu un conţinut de 38,3% alcool nu a prezentat liniaritate. Aceasta se da-

torește faptului că această treaptă include reducerea atît a grupei azo cît și a grupei nitro și grupa nitro se reduce ireversibil pe picătura de mercur.

Folosind ca solvent amestecul apă—etanol, cu un conținut de 66,6% alcool, din analiza logaritmică a primei trepte care corespunde reducerii grupei azo, ridicată cu viteza de schimbare a potențialului de 60 min/2000mV,

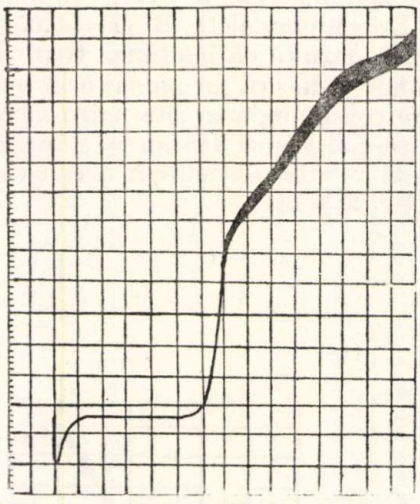


Fig. 4—c=25,20.10^{-5}M colorant; sensibilitatea = 6.10^{-8} A/div.; viteza = 60 min/2000 mV.

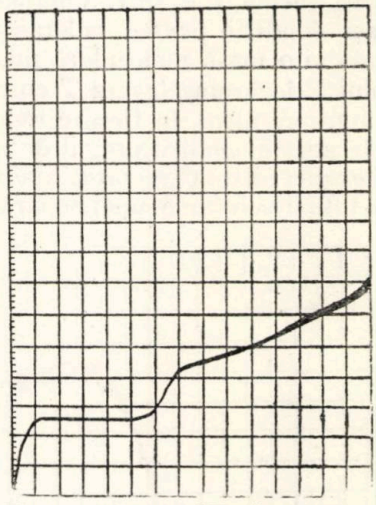


Fig. 5—c=6,30.10^{-5}M colorant; sensibilitatea=6.10^{-8} A/div.; viteza= =60 min/2000 mV.

s-au obținut drepte care pun în evidență un fenomen de reducere reversibilă pe picătura de mercur. În soluțiile cu concentrații mici (2,52 . 10^{-5}... 12,60.10^{-5}M colorant) în graficul logaritmic se obține o dreaptă și din panta sa se deduce raportul 0,058/n. A rezultat astfel consumul de electroni în procesul de reducere (n). În acest domeniu de concentrație rezultă n =2 și valoarea $E_{1/2}$ a primului prag se menține constantă (325...327 mV). La soluțiile cu concentrație mai mare (18,90.10^{-5} ... 31,5.10^{-5}M colorant) în graficul logaritmic se obțin două drepte, cu pante diferite. A rezultat în acest caz un consum de 2 și 3 electroni în procesul electrodic (n = 2 și n = =3) și valoarea $E_{1/2}$ variază între 327,5 mV și 356,2 mV. Pentru concentrația de 31,5.10^{-5}M colorant, graficul logaritmic este prezentat în fig. 7.

Pentru tot domeniul de concentrație studiat, datele rezultate din analiza logaritmică a primei trepte, ridicată cu viteza de 60 min/2 000 mV, sînt prezentate în tabelul 1.

Aceleași rezultate s-au obținut și cu viteza de schimbare a potențialului de 120 min/2 000 mV.

Cînd s-a folosit viteza de schimbare a potențialului de 16 min/2000 mV, în tot domeniul de concentrație a rezultat n = 2. Valorile obținute din analiza logaritmică a acestor curbe sînt prezentate în tabelul 2.

Datele prezentate în tabelul 1 și tabelul 2 arată rezultate similare cu cele obținute din analiza logaritmică a curbelor polarografice ale colorantului Eriochromviolett B [6]. Rezultă astfel că valoarea n = 2 pune în evidență reducerea grupei azo din unitățile monomere ale colorantului la hidrozo-

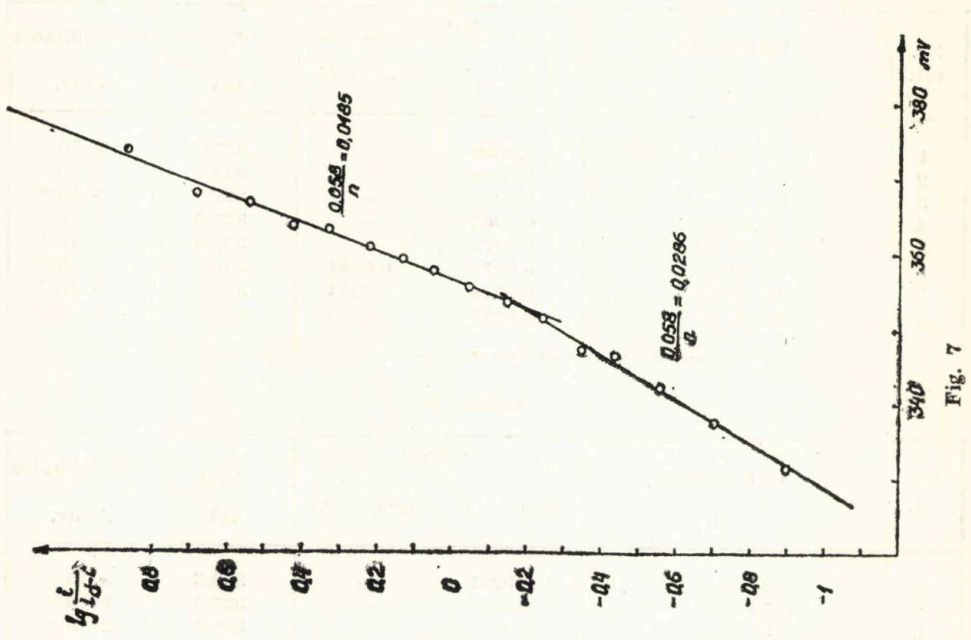

0,058/n = 0,0185
0,058/a = 0,0286
340
360
380 mV
0,8
0,6
0,4
0,2
0
-0,2
-0,4
-0,6
-0,8
-1

Fig. 7

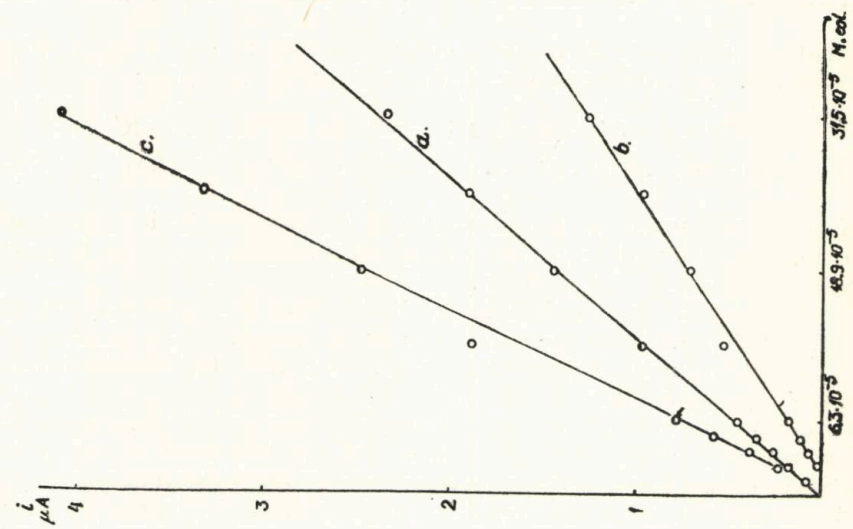

i μA
4
3
2
1
c.
a.
b.
6,3·10⁻⁵
18,9·10⁻⁵
31,5·10⁻⁵ M.col.

Fig. 6

Tabelul 1

Nr. crt.	Concentrația M	0,058/n		$E_{1/2}$ mV	Sensibilitatea A/div.
		dreapta *I*	dreapta *II*		
1	$2{,}52 \cdot 10^{-5}$	0,0309	—	327,6	$8 \cdot 10^{-9}$
2	$3{,}78 \cdot 10^{-5}$	0,0298	—	325	$8 \cdot 10^{-9}$
3	$5{,}04 \cdot 10^{-5}$	0,0309	—	327	$8 \cdot 10^{-9}$
4	$6{,}30 \cdot 10^{-5}$	0,0303	—	327,5	$8 \cdot 10^{-9}$
5	$12{,}60 \cdot 10^{-5}$	0,0272	—	336,5	$6 \cdot 10^{-8}$
6	$18{,}90 \cdot 10^{-5}$	0,0277	0,0194	339,3	$6 \cdot 10^{-8}$
7	$25{,}20 \cdot 10^{-5}$	0,0314	0,0214	347,5	$6 \cdot 10^{-8}$
8	$31{,}50 \cdot 10^{-5}$	0,0286	0,0185	356,2	$6 \cdot 10^{-8}$

Tabelul 2

Nr. crt.	Concentrația M	0,058/n		$E_{1/2}$ mV	Sensibilitatea A/div.
		dreapta *I*	dreapta *II*		
1	$1{,}26 \cdot 10^{-5}$	0,0297	—	333,5	$8 \cdot 10^{-9}$
2	$3{,}78 \cdot 10^{-5}$	0,033	—	337,5	$8 \cdot 10^{-9}$
3	$6{,}30 \cdot 10^{-5}$	0,033	—	332,7	$12 \cdot 10^{-9}$
4	$12{,}60 \cdot 10^{-5}$	0,031	—	341	$6 \cdot 10^{-8}$
5	$25{,}20 \cdot 10^{-5}$	0,028	—	354	$6 \cdot 10^{-8}$
6	$31{,}5 \cdot 10^{-5}$	0,0298	—	358	$6 \cdot 10^{-8}$

derivat nestabil care disproporționează apoi în timpul vieții picăturii. În acest caz la electrodul picător de mercur au loc reacțiile :

$$R{-}N{=}N{-}R' + 2e + 2H^+ \rightarrow R{-}NH{-}NH{-}R'$$

$$2R{-}NH{-}NH{-}R' \rightarrow R{-}N{=}N{-}R' + R{-}NH_2 + H_2N{-}R'.$$

Refacerea unei molecule de colorant azo și reducerea sa în continuare duce la o înălțime a treptei care corespunde la 4 electroni, deși în procesul electrodic se consumă doi electroni.

Datele tabelului 1 indică deci că în domeniul de concentrație $2{,}52.10^{-5}$... $12{,}60.10^{-5}$M soluția conține numai unități monomere de colorant.

În domeniul de concentrație $18{,}90.10^{-5}$ ... $31{,}5.10^{-5}$M, cele două drepte din graficul logaritmic care dau $n = 2$ și $n = 3$ indică prezența unităților dimer ale colorantului și echilibrul lor cu cele de monomer. Valoarea $n = 3$ arată reducerea concomitentă a unei grupe azo din monomer cu un consum de doi electroni și a două grupe azo din dimer cu un consum de patru electroni. Rezultă astfel un consum mediu de trei electroni în procesul electrodic. La schimbarea concentrației, raportul [dimer] / [monomer] se modifică și aceasta explică variația potențialului de semitreaptă $E_{1/2}$. Reducerea unității dimer a colorantului printr-un singur proces electrodic realizîndu-se mai lent, este înregistrat numai cînd se folosesc viteze mici de schimbare

a potențialului (60 min/2 000 mV sau 120 min/2 000 mV). Cînd se folosește o viteză mai mare (16 min/2 000 mV) reducerea celor două grupe azo din dimer se realizează succesiv și în graficul logaritmic panta dreptei indică numai $n = 2$.

Pentru treapta a doua, graficul logaritmic nu prezintă liniaritate, ceea ce indică reducerea ireversibilă a grupei nitro.

2.3. *Constanta de dimerizare.* Pentru calcularea constantei de dimerizare s-au folosit indicațiile date de graficul logaritmic pentru soluții de concentrație $18{,}90 \cdot 10^{-5}...31{,}50 \cdot 10^{-5}$M colorant, cînd s-a folosit ca solvent amestecul apă—etanol cu un conținut de 66,6% alcool. S-a determinat astfel intensitatea i în punctul în care dreapta din graficul logaritmic își schimbă panta și curentul i_M corespunzător reducerii monomerului s-a calculat din relația

$$i_M = i + \frac{i_d - i}{3}, \tag{1}$$

unde i_d este curentul de difuzie corespunzător treptei analizate. Pe baza proporționalității dintre concentrația colorantului c și i_d, s-a calculat concentrația monomerului [M] care corespunde la i_M.

Concentrația unităților dimer [D] s-a calculat din relația

$$[D] = \frac{c - [M]}{2}. \tag{2}$$

Din valorile [M] și [D] s-a calculat apoi constanta de dimerizare K_d și lg K_d. Valorile astfel obținute sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Nr. crt.	Concentația M	[M]	[D]	K_d	lg K_d	[M] %	[D] %	Viteza min/2 000 mV
1	$31{,}50.10^{-5}$	$18{,}88.10^{-5}$	$6{,}31.10^{-5}$	$1{,}77.10^{3}$	3,247	59	41	60
2	$31{,}50.10^{-5}$	$17{,}94.10^{-5}$	$6{,}78.10^{-5}$	$2{,}10.10^{3}$	3,32	56,9	43,1	120
3	$25{,}20.10^{-5}$	$15{,}64.10^{-5}$	$4{,}78.10^{-5}$	$1{,}95.10^{3}$	3,29	62	38	60
4	$18{,}90.10^{-5}$	$13{,}31.10^{-5}$	$2{,}79.10^{-5}$	$1{,}57.10^{3}$	3,195	70,4	29,6	60

Din datele prezentate în tabelul 3 au rezultat valorile medii $K_d = 1{,}85.10^{-3}$ și lg $K_d = 3{,}26$.

3. Concluzii. 1. Folosind ca solvent amestecul apă—etanol, cu un conținut de 38,3% alcool (în volume), treapta corespunzătoare reducerii grupei azo nu este separată de aceea a grupei nitro. Mărind conținutul de etanol la 66,6% a fost posibilă separarea acestor trepte. În aceste condiții este posibilă analiza cantitativă a colorantului.

2. Analiza logaritmică a treptei corespunzătoare reducerii grupei azo în etanol 66,6% caracterizează un proces electrodic reversibil.

3. Graficul logaritmic astfel obținut a pus în evidență prezența unităților dimer ale colorantului și echilibrul lor cu monomerii.

4. Din datele obținute polarografic a rezultat valoarea lg $K_d = 3{,}26$.

Primită la 22 ianuarie 1979

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie analitică

BIBLIOGRAFIE

1. Coates E., J. Soc. Dyers a. Colourists, *8*, 355 (1969).
2. Coates E., Rigg B., J. Soc. Dyers a. Colourists, *12*, 612 (1962).
3. Florence T.M., Aylward G.H., Aust. J. Chem., **15**, *1*, 65 (1962).
4. Florence T.M., Aylward G.H., Aust. J. Chem., **15**, *3*, 416 (1962).
5. Ioan C., Bul. Inst. polit. Iași, **XXII(XXVI)**, *1—2*, s.II, 31 (1976).
6. Ioan C., Bul. Inst. polit. Iași, **XXII(XXVI)**, *3—4*, s. II, 35 (1976).
7. Ioan C., Grindea M., Bul. Inst. polit. Iași, **XXIII(XXVII)**, *3—4*, s. II, 21 (1977).
8. Koch U., Wolf F., Keil S., Melliand Textilber., *3*, 323 (1972).
9. Perkins M., Reynolds F.G., Anal. Chim. Acta., *19*, 54 (1958).
10. Wolf F., Koch U., Keil S., Melliand Textilber., *1*, 61 (1973).

ÉTUDE POLAROGRAPHIQUE DU COLORANT ERIOCHROMSCHWARZ T (C.I. 14645)

(Résumé)

À l'aide de l'analyse logarythmique des ondes polarographiques obtenues par la réduction du groupe azo du colorant sur la goutte de mercure à une vitesse de changement du potentiel de 60 min/ 2 000 mV, on a mis en évidence la présence des dimères du colorant et leur équilibre avec les monomères.

Par cette voie on a montré le comportement du colorant en présence du solvant non aqueux (éthanol 66,6% en volume).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—4, 1979
Secția VIII
TEXTILE. PIELĂRIE

C.Z. 677.862.3 ; 539.89

CERCETĂRI ASUPRA INTENSIFICĂRII PROCESULUI DE MERCERIZARE PRIN ACȚIUNEA PRESIUNILOR JOASE

DE

FLORIN VĂLU și ELENA ILIESCU

1. Introducere. Îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice ale fibrelor și materialelor celulozice prin modificarea caracteristicilor structurale a format obiectul numeroaselor cercetări efectuate în decursul timpului. În acest context un rol important îl are NaOH concentrat în modificarea morfologiei și a structurii fine a bumbacului și de asemenea efectul acestor modificări asupra accesibilității reactivilor asupra luciului și a caracteristicilor tensionale [1].

Hidroxidul de sodiu produce umflarea fibrei în regiunile inter-cristaline, producînd schimbări apreciabile în orientare și densitate cu consecințe imediate în îmbunătățirea uniformității vopsirilor și a tratamentelor de finisare superioară [2],[3].

Aceste obiective sînt realizate practic prin procesul de mercerizare, adică prin tratarea firelor, țesăturilor sau tricoturilor din bumbac sau alte fibre celulozice naturale, 100%, sau în amestec cu alte fibre (cu sau fără tensionare), cu o soluție concentrată de NaOH la durate de tratare de 50...60 secunde.

În ultimul deceniu, realizarea fenomenului de umflare și contracție a fibrelor celulozice a luat o amploare deosebită sub denumirea de „mercerizare fără tensionare" (slak mercerization), care se aplică în prezent atît ca efect final cît și ca operație preliminară pentru anumite finisări superioare cu rășini [4]. Contracția, care constituie fenomenul de bază, este de cca 20%, la firul de bumbac, ea putînd fi îmbunătățită în cazul țesăturilor prin acționare asupra parametrilor procesului de lucru.

Unul dintre factorii importanți în realizarea contracției maxime îl constituie structura materialului, cu toate caracteristicile specifice elementelor componente [5]. Spre deosebire de fire, pentru a obține contracția maximă, țesăturile impun concentrații de NaOH mai mari și anume între 25...30%.

Pentru cei doi parametri, temperatura soluției și durata de contact, cercetările lui M e c h e e l s arată că o contracție bună se poate realiza cu o soluție de 22% NaOH, între 12...18°C.

Mercerizarea fără tensionare poate fi aplicată atît țesăturilor în stare crudă cît și albită. Tratarea materialului textil crud în stare uscată prezintă

următoarele avantaje : eliminarea operației de descleiere și a unei uscări intermediare ; prevenirea diluării soluției de mercerizare, fără ca materialul să necesite o spălare temeinică, întrucît NaOH rămas este folosit la fierberea ulterioară. Inconvenientul acestei variante îl constituie necesitatea folosirii în proporție mare a unui produs de udare și de asemenea impurificarea soluției de mercerizare [7].

În general, toți parametrii mercerizării trebuie aleși în funcție de caracteristicile mașinii pe care urmează să se execute operația, pentru a se obține o îmbibare cît mai bună a materialului [8]. Acțiunea pe cale fizică asupra stratului limită format la interfața material textil — soluție, în scopul intensificării, are un rol important pentru tratamentele în stare udă, și deci pentru procesele de îmbibare [9]...[11].

Îmbunătățirea pătrunderii soluției prin materialele crude, cu efecte uniforme, se poate realiza în procesul de îmbibare și cu ajutorul presiunilor joase [12]. În această direcție au fost orientate cercetările din prezenta lucrare, de intensificare a procesului de mercerizare.

Prin utilizarea presiunilor joase, diferența de presiune între cele două fețe ale țesăturii determină modificări structurale în stratul limită în sensul subțierii sau distrugerii sau numai al amestecării stratului turbulent cu substratul laminar precum și de intensificare a procesului de difuzie [13]. Prin aplicarea cîmpurilor de joasă presiune, datorită eliminării aerului din țesături, are loc un contact mai intim al soluției cu materialul fibros. Acest proces de dezaerare contribuie și la păstrarea integrității fibrelor prin evitarea formării oxicelulozei [14].

În funcție de contextura țesăturii, presiunile joase se pot aplica înaintea tratării cu soluție, concomitent cu tratarea cu soluție, sau fără dezaerarea materialului. La aceleași valori ale presiunilor joase, se poate îmbunătății acțiunea de intensificare prin aplicarea în alternanță (prin șocuri) sau prin acțiunea concomitentă a jetului de presiune pe o parte a țesăturii, și a vidului pe cealaltă parte a acesteia. Asemenea variantă permite tratarea concomitentă a mai multor straturi de țesături [15].

2. Partea experimentală. Experimentările au fost conduse pe o instalație de laborator [16] (fig. 1), formată dintr-un rezervor de soluție, o pompă de circulație și o pompă de vid. La partea superioară a rezervorului este prevăzut un colector dreptunghiular în care se montează suportul cu material textil. Colectorul este racordat la rezervor printr-un confuzor piramidal. Soluția debitată de pompă este repartizată sub formă de jeturi printr-un distribuitor.

Atît debitul de soluție, distanța distribuitorului față de colector, și deci de materialul textil, cît și deplasarea de la partea superioară a rezervorului, sînt reglabile, fapt ce asigură conducerea procesului în mai multe variante de lucru.

Sub acțiunea presiunii dezvoltate de pompa de circulație, soluția este repartizată sub formă de jeturi prin distribuitor, asupra foilor de țesătură, iar sub acțiunea vidului format sub suportul de țesătură, soluția din țesătură este absorbită, penetrînd astfel stratul de foi și îmbunătățind deci condițiile de transfer de masă. Prin reglarea distanței dintre distribuitor și foile de țesătură se poate modifica presiunea soluției asupra epruvetelor fixate în acele cadrului. Pe de altă parte, se poate regla vidul la partea infe-

rioară a foilor de țesătură, prin intermediul ștuțului din peretele lateral al rezervorului. Prin acțiunea concomitentă a celor doi factori, presiunea de la partea superioară a foii de țesătură și depresiunea de la partea inferioară, se asigură o penetrare perfect uniformă a soluției prin materialul textil, fapt ce conduce la intensificarea procesului de mercerizare [17].

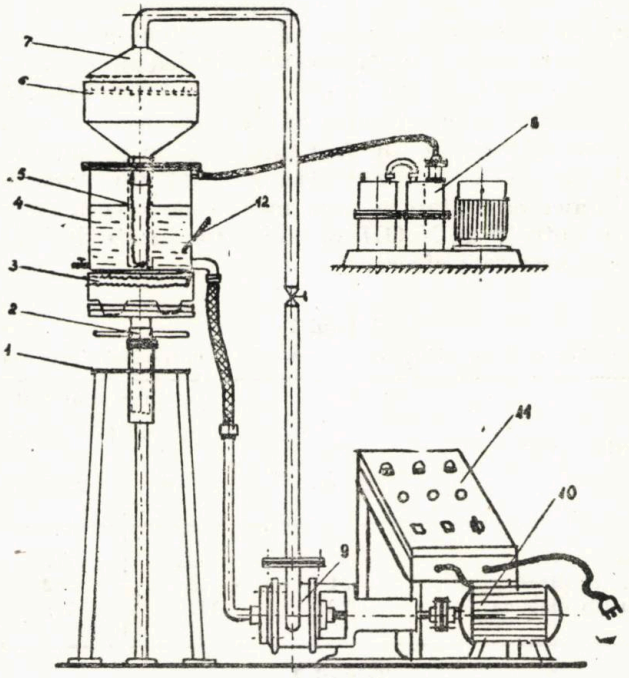


Fig. 1 — Instalație pentru tratamente la presiuni joase : *1* — suport ; *2* — dispozitiv de reglare a distanței ; *3* — reșou pentru încălzire ; *4* — rezervor soluție ; *5* — încălzire electrică internă ; *6* — dispozitiv de tratare ; *7* — distribuitor de soluție ; *8* — instalație de vid ; *9* — pompă de circulație ; *10* — motor electric ; *11* — tablou de comandă ; *12* — termometru.

Verificarea acțiunii favorabile a cîmpurilor depresive a fost efectuată prin mercerizarea fără tensionare a trei tipuri de țesături de bumbac de grosimi și contexturi diferite : țesătură subțire tip pînză ; țesătură densă (filtru) cu legătura tip pînză ; țesătură densă (filtru) cu legătura tip diagonal.

Aceste materiale textile au fost tratate cu soluție de NaOH de diferite concentrații (50 g/l ; 100 g/l ; 220 g/l ; 270 g/l), la temperatura de 20°C, în două variante : îmbibare clasică timp de 3 minute și îmbibare sub vid, la aceeași durată. Soluția de mercerizare a mai conținut și 5 g/l agent de udare (mercerol).

Întrucît în timpul mercerizării nu s-a folosit o instalație de răcire, datorită căldurii de reacție, temperatura de tratare a fost de 20°C.

După mercerizare, epruvetele au fost neutralizate cu acid sulfuric de concentrație 5 g/l și spălate energic cu apă rece.

Verificarea tratamentelor a fost efectuată prin măsurarea absorbției (indice de bariu) și a caracteristicilor fizico-mecanice : rezistența la rupere, rezistența la tracțiune și alungirea.

Datele experimentale confirmă intensificarea procesului de mercerizare prin cîmpuri depresive, în comparație cu varianta clasică. În tabelele 1 și 2 sînt prezentate valorile indicilor de bariu, pentru materialele tratate în ambele variante. Indicii de bariu exprimă accesibilitatea fibrelor, prin dozarea cantitativă a $Ba(OH)_2$ absorbit de bumbacul mercerizat, comparativ cu bumbacul nemercerizat [18]. Literatura indică drept valori optime ale accesibilității, indicii de bariu cu valori cuprinse între 115...150%. Valorile acestor indici obținuți în cadrul cercetărilor noastre sînt mai mari pentru variantele în care materialele au fost îmbibate la presiuni joase, cu o soluție de NaOH de aceeași concentrație. Aceasta dovedește o intensificare a proceselor chimice care stau la baza mercerizării, ceea ce permite fie folosirea unor concentrații de NaOH mai mici, fie durate de contact mai mici, pentru obținerea acelorași efecte.

Tabelul 1

Valorile indicilor de bariu (%) pentru materialele mercerizate în varianta clasică

Materialul textil	Tratamentul aplicat			
	mercerizare cu NaOH la concentrații de			
	50 g/l	100 g/l	220 g/l	270 g/l
Țesătură pînză	97	115	117	140
Țesătură filtru tip pînză	51	68	82	107
Țesătură filtru tip diagonal	72	111	111	133

Tabelul 2

Valorile indicilor de bariu (%) pentru materialele mercerizate sub acțiunea presiunilor joase

Materialul textil	Tratamentul aplicat			
	mercerizare cu NaOH la concentrații de			
	50 g/l	100 g/l	220 g/l	270 g/l
Țesătură pînză	107	117	140	150
Țesătură filtru tip pînză	73	84	105	122
Țesătură filtru tip diagonal	93	126	143	135

Integritatea suportului textil a fost verificată prin analiza indicilor fizico-mecanici (rezistența la rupere și alungirea) ai materialelor mercerizate în variantele clasice și la presiuni joase. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelele 3 și 4.

Din datele acestor tabele rezultă că prin mercerizare, rezistența la rupere și alungirea cresc ; aceste creșteri sînt mai mari în urma proceselor de mercerizare cu îmbinări la joasă presiune.

Tabelul 3

Valorile indicilor fizico-mecanici pentru materialele de bumbac mercerizate în varianta clasică

Materialul textil	Nemercerizat		Tratamentul aplicat							
			mercerizat cu NaOH la concentrația de							
			50 g/l		100 g/l		220 g/l		270 g/l	
	rezistența la rupere	alungirea	rezistența la rupere	alungirea	rezistența la rupere	alungirea	rezistența la rupere	alungirea	rezistența la rupere	alungirea
Țesătură pînză	52	31	44	28	42	28	48	35	42	47
Țesătură filtru tip pînză	92	28	60	35	73	29	99	33	96	37
Țesătură filtru tip diagonal	86	24	97	48	93	38	90	44	100	50

Rezistența, gf/fișie ; alungirea, %.

Tabelul 4

Valorile indicilor fizico-mecanici pentru materialele de bumbac mercerizate la presiuni joase

Materialul textil	Nemercerizat		Tratamentul aplicat							
			mercerizat cu NaOH la concentrația de							
			50 g/l		100 g/l		220 g/l		270 g/l	
	rezistența la rupere	alungirea	rezistența la rupere	alungirea	rezistența la rupere	alungirea	rezistența la rupere	alungirea	rezistența la rupere	alungirea
Țesătură pînză	52	31	53	45	47	45	62	57	72	65
Țesătură filtru tip pînză	92	28	99	48	88	34	146	166	114	48
Țesătură filtru tip diagonal	86	24	90	50	120	55	123	40	111	57

Rezistența, gf/fișie ; alungirea, %.

Creșterea rezistenței de rupere produsă de tratarea cu NaOH este atribuită unei mai bune uniformizări a proprietăților de-a lungul fibrelor, ceea ce implică faptul că punctele slabe existente în lungimea acestora au fost fie întărite, fie eliminate. De asemenea, acest efect mai este determinat de contracția fibrelor și de coeziunea mai mare dintre ele [19].

De remarcat faptul că și alungirile la rupere indică valori mai mari în urma procesului de mercerizare, valori care sînt superioare celor obținute prin mercerizarea prin varianta clasică.

3. Concluzii. 1. Aplicarea presiunilor joase la împregnarea pentru mercerizare a țesăturilor crude, conduce la obținerea unor grade de mercerizare avansate și la efecte uniforme, concretizate prin valorile superioare ale indicilor fizico-mecanici.

2. Diferența de presiune între cele două părți ale materialului textil permite mercerizarea materialelor textile cu densitate mare și de diferite contexturi.

3. Ca urmare a unei împregnări uniforme, se pot trata concomitent mai multe foi de țesătură suprapusă, fapt ce permite creșterea productivității, cu reducerea simultană a consumului de energie, apă și agenți chimici.

Primită la 7 februarie 1979

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de finisare textilă

BIBLIOGRAFIE

1. Andriejs J. et all., Melliand Textilberichte, *5*, 544 (1972).
2. Bechter D. et all., Textilveredlung, *6*, 263 (1974).
3. Despiere J. et all., Melliand Textilberichte, *10*, 1187 (1968).
4. * * * Textil Praxis International, *10*, 1179 (1976).
5. Lambrinou I. et all., Melliand Textilberichte, *9*, 1085 (1970).
6. Weiszburg G. et all., Maghyar Textiltehnika, *3* (1964).
7. * * * L'Industrie Textile, *1017* (1972).
8. Sloan W., American Dyestuff Reporter, *6*, 39 (1970).
9. * * * Zeitschrift für die gesamte Textil Industrie, *9* (1967).
10. Brădeanu D., *Mecanica fluidelor*. Ed. tehn., Buc., 1973.
11. Levici C., *Hidrodinamica Fizico-chimică*. Ed. II, Moscova, 1969.
12. Oroveanu T., *Mecanica fluidelor viscoase*. Ed. Acad. R.S.R., Buc., 1967.
13. Vălu F., Industria ușoară, *6* (1976).
14. Vălu F., Pușcaș E., Industria textilă, *2* (1970).
15. Vălu F., *Procedee, operații și utilaje pentru finisare*. Ed. tehn., Buc., 1977.
16. Vălu F. și colab., Buletinul științific studențesc, Inst. polit. Iași, 1978.
17. Moore J. L., American Dyestuff Reporter, *6*, 185 (1968).
18. * * * Melliand Textilberichte, *6*, 544 (1974).
19. Gailey R. M., Textilveredlung, *12*, 789 (1972).
20. Senner P. et all., Zeitschrift für die gesamte Textil Industrie, *6*, 509 (1970).

RESEARCHES ON THE INTENSIFICATION OF THE MERCERIZING PROCESS BY LOW PRESSURES

(Summary)

Mass transfer in the mercerizing process is intensified, owing to the pressure diference between the two parts of the fabric sheets, by low pressures at the impregnation of the row fabrics.

Besides advanced values of the mercerizing degrees, some uniform effects and superior values of the phisico - mechanical values as well as the possibility of the simultaneous treatments of many sheets of superimposed fabrics are obtained, regardlless of their structure and density.

Thus, the productivity is increased and at the same time metts the decreasing of the water consumption, the chemical agents and the necessary energy.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—4, 1979
Secţia VIII
TEXTILE. PIELĂRIE

D.K. 677.86

VERBESSERUNGSMÖGLICHKEITEN DER VEREDLUNG DURCH VERNETZUNG VON ZELLSTOFFGEWEBEN (I)

VON

ELENA ILIESCU and TANIA FORST

1. Vorwort. Mit dem Auftreten und der raschen Entwicklung der Erzeung schnell trocknender und in trockenem und feuchten Zustand selbstglättender syntetischen Fasern, treten die Knitterfestigkeitsbehandlungen in eine neue Entwicklungsetappe ein, in welcher die Anstrengungen der Forscher sich auf die Möglichkeiten konzentrieren, den Geweben aus natürlichen Zellstoffasern ähnliche Eigenschaften mit denen der synthetischen zu verleihen, ohne dabei aber in zu grossen Masse die übrigen wertvollen Eigenschaften anzutasten.

Der Hauptzweck der Knitterfestigkeitsbehandlungen geht dahin, den solchen Behandlungen unterzogenen Materialen Festigkeit beim Knittern, Erholungsfähigkeit aus der Knitterung in trockenem und feuchten Zustand, Fähigkeit der Selbstglättung nach dem Waschen während des Trocknens zu verleihen, so dass der Mühe und Zeitaufwand für die Instandhaltung verringer werden bei höchstmöglicher Erhaltung der Integrität des textilen Tragkörpers.

Der komplizierte Mechanismus des Knitterns von Geweben aus natürlichen und künstlichen Zellstoffasern beinhaltet sehr viele Faktoren und die Behandlungen, die diesen Nachteil verringern oder beseitigen sollen, müssen die Struktur und die Eigenschaften der Fasern, die zwischen den Technologischen Eigenschaften und den strukturellen Charakteristiken und ihrer Modifizierung in Anwesenheit äusserer chemischer, physikalischer und mechanisher Wirkstoffe bestehende Korrelation berücksichtigen [1].[2].

Die Natur- und Kunst-Zellstoffasern weisen eine Reihe von strukturellen Verschiedenheiten auf, die sich in einem mehr oder weniger geordneten Zustand der Fasernstruktur spiegeln, von welchem ortliche Variationen der seitlichen Anordnung und damit die Anordnung und Packungsdichte des Zellstoffmaterials abhängen.

Die Lokalisierung der Reaktionen im strukturellen Bau ein und derselben Faser wird von einer Reihe von Faktoren abhängen, wie Natur des Behandlungsmittels, Anwendungsbedingungen, Natur des Katalysators, Zustand der Faser [3], [4].

Ein bedeutender Schritt zur Verbesserung der Prozesse der Knitterechtheitsbehandlung, kann gerade durch die tiefere Erkenntnis dieser

Erscheinungen und ihre Steuerung sowie der Vernetzungsvorgänge zwecks Erzielung der optimalen Auswirkungen ausgelöst werden.

2. Experimenteller Teil. Die vorliegende Arbeit enthält Versuche zur Feststellung der optimalen Wechselbeziehungen zwischen den technologischen Parametern des Vorganges der Knitterechtheitsbehandlung, um eine bessere Güte des so veredelten Textilstoffes zu erzielen.

Es wurde auch der Einfluss der vorbereitenden Merzerisierungsbehandlungen auf die Knitterfestigkeit, sowohl von Standpunkte der Auswirkung als auch der Integrität des textilen Tragkörpers untersucht.

2.1. *Einfluss der Arbeitsbedingungen auf den Effekt der Knitterechtheit* Im ersten Teil der Arbeit wurde der Einfluss der Behandlungsbedingungen. (Natur der Katalysatoren, Dauer, und Temperatur der Kondensation beim Vorgang der Knitterfestigkeit) studiert. Es wurden in dieser Hinsicht die Knittererholungswinkel der nach verschiedenen Varianten behandelten Materialien untersucht.

Die Behandlungen wurden an vier Gewebsarten durchgeführt: Baumwolle, Baumwolle + Polyester (33/67), Baumwolle + Flachs (50/50) und Viskose.

Die Behandlungsvorschrift für alle Materialarten lautete:

a) Viopret TR (Vorkondensat auf Basis von Harnstoff-Formaldehyd), 220 g/l;

b) Katalysator (X), 5 g/l;

c) Primenit VS (Weichmacher), 15 g/l.

X: NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, $ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2$, $MgSO_4$.

Arbeitsweise: Klotzen in Vorkondensatlösung, Trocknen, Kondensation bei 100°C, 130°C, 140°C, 150°C während 1, 3 und 5 Min.

Bei den nach diesen Varianten behandelten Materialien wurden die Knittererholungswinkel bestimmt; diese Kennwerte ermöglichen das vergleichende Studium der Wirksamkeit dieser Knitterechtheitsbehandlungen für zahlreiche Stoffarten.

Die Werte der Knittererholungswinkel für diese Varianten lagen den Schaubildern 1 ... 18 zugrunde, welche die Festellung optimaler Wechselbeziehungen zwischen den Behandlungsparametern für jede einzelne Stoffart je nach der Natur desverwendeten Katalysators gestatten.

Die Analyse dieser Kennwerte ermöglichen eine erste Feststellung und zwar dass die Natur des Katalysators seine Wirkung und letzlich die Knitterechtheitswirkung beeinflusst. Gute Wirkungen die durch höhere Erholungswinkel gekennzeichnet sind, erhielt man bei der Verwendung von Ammoniumsalzen, schwächere Effekte gaben Zn-salze und schwache das Magnesiumsulfat.

Bei jedem Katalysator beobachtet man im allgemeinem einen bedeutenden Einfluss der Kondensationstemperatur und der Kondensationsdauer auf seine Wirkung.

Aus den Schaubildern 1 ... 18 ergibt sich, dass jeder Katalysator einen Wirkungshöchstwert in Abhängigkeit von der Temperatur und der Kondensationsdauer vorstellt; dieser variiert auch je nach der Art des Materials. So bedingt das Ammoniumsulfat in allgemeinen für jede Stoffart ein Ansteigen der katalytischen Wirkung mit der Temperatur, man beobach-

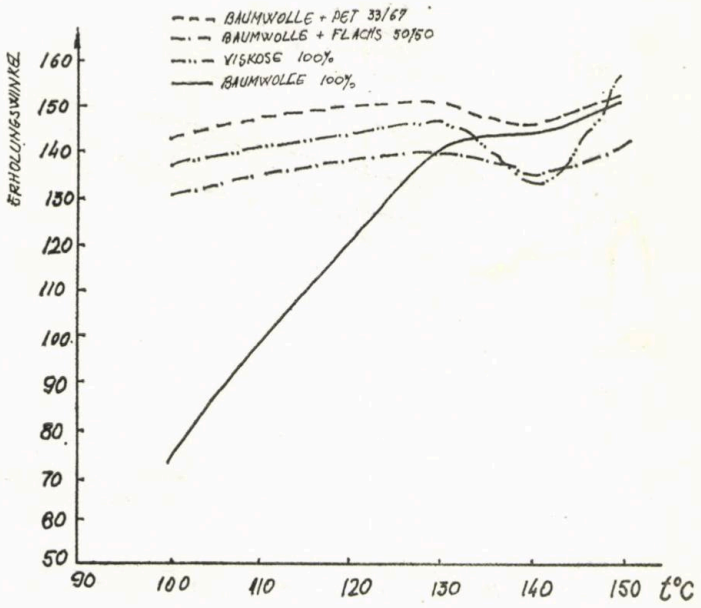

BAUMWOLLE + PET 33/67
BAUMWOLLE + FLACHS 50/50
VISKOSE 100%
BAUMWOLLE 100%
ERHOLUNGSWINKEL
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
90
100
110
120
130
140
150
t°C

Abb. 1

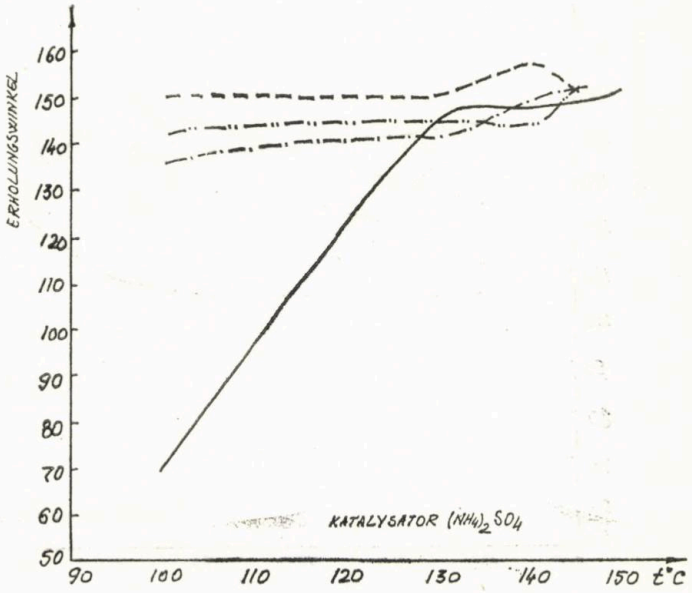

ERHOLUNGSWINKEL
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
KATALYSATOR $(NH_4)_2SO_4$
90
100
110
120
130
140
150
t°C

Abb. 2

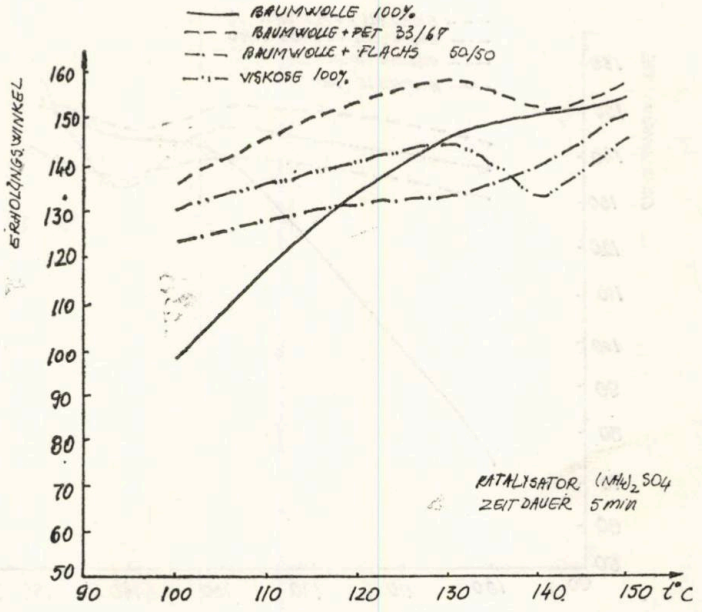

BAUMWOLLE 100%
BAUMWOLLE + PET 33/67
BAUMWOLLE + FLACHS 50/50
VISKOSE 100%
ERHOLUNGSWINKEL
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
KATALYSATOR $(NH_4)_2SO_4$
ZEITDAUER 5 min
90 100 110 120 130 140 150 t°C

Abb. 3

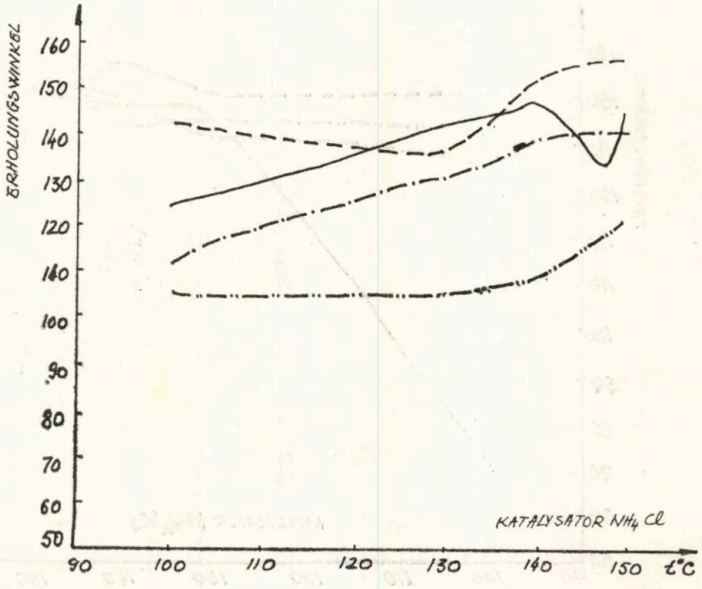

ERHOLUNGSWINKEL
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
KATALYSATOR NH_4Cl
90 100 110 120 130 140 150 t°C

Abb. 4

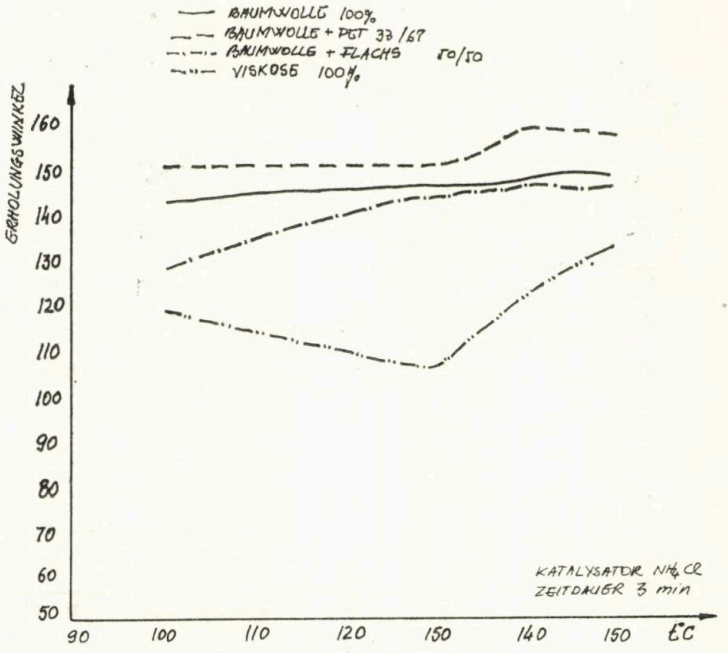

BAUMWOLLE 100%
BAUMWOLLE + PET 33/67
BAUMWOLLE + FLACHS 50/50
VISKOSE 100%
ERHOLUNGSWINKEL
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
KATALYSATOR NH4Cl
ZEITDAUER 3 min
90
100
110
120
150
140
150
t°C

Abb. 5

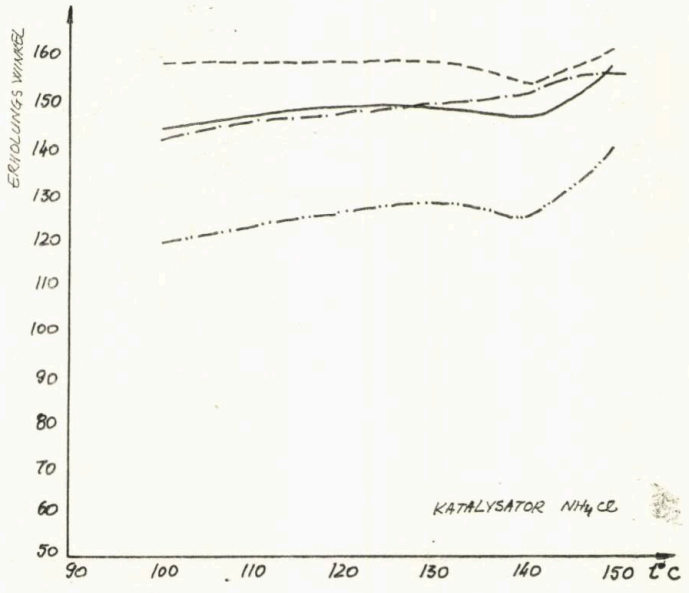

ERHOLUNGSWINKEL
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
KATALYSATOR NH4Cl
90
100
110
120
130
140
150
t°C

Abb. 6

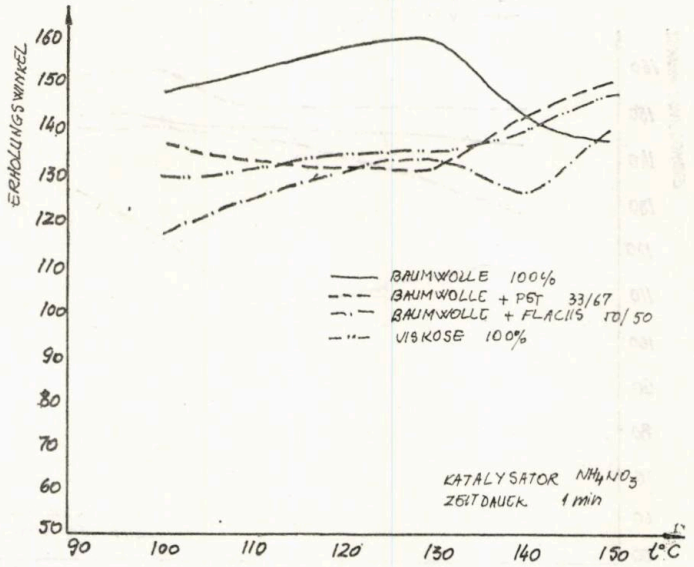

ERHOLUNGSWINKEL
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
90
100
110
120
130
140
150
t°C
BAUMWOLLE 100%
BAUMWOLLE + PET 33/67
BAUMWOLLE + FLACHS 50/50
VISKOSE 100%
KATALYSATOR NH4NO3
ZEITDAUER 1 min

Abb. 7

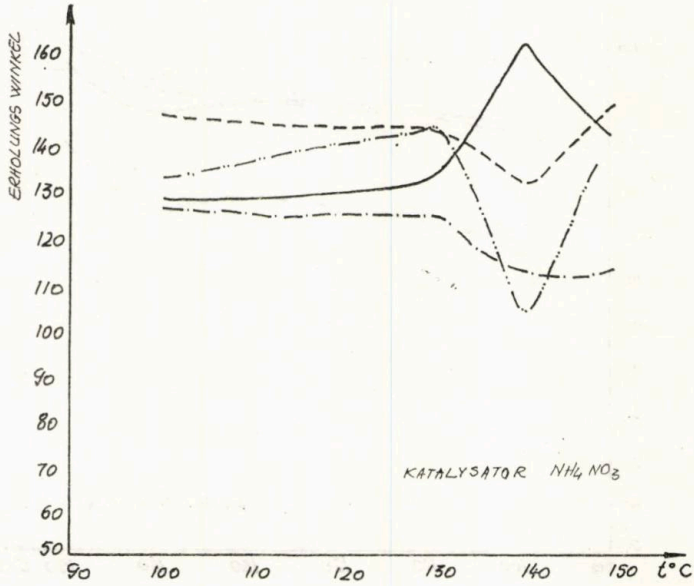

ERHOLUNGS WINKEL
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
90
100
110
120
130
140
150
t°C
KATALYSATOR NH4NO3

Abb. 8

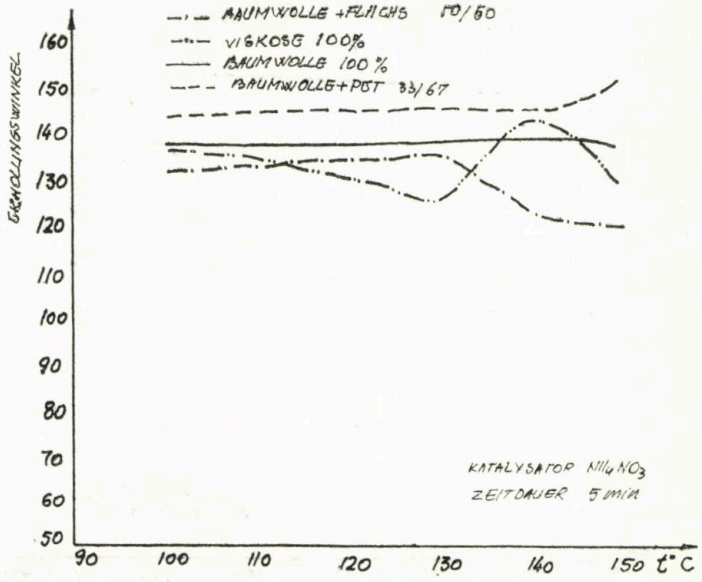

BAUMWOLLE + FLACHS 50/50
VISKOSE 100%
BAUMWOLLE 100%
BAUMWOLLE + PET 33/67
KATALYSATOR NH_4NO_3
ZEITDAUER 5 min
KNITTERWINKEL
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
90
100
110
120
130
140
150
t°C

Abb. 9

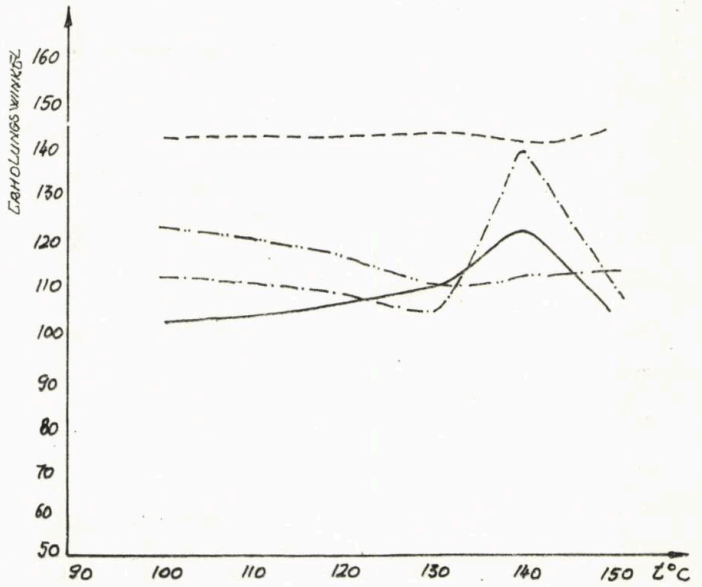

KNITTERWINKEL
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
90
100
110
120
130
140
150
t°C

Abb. 10

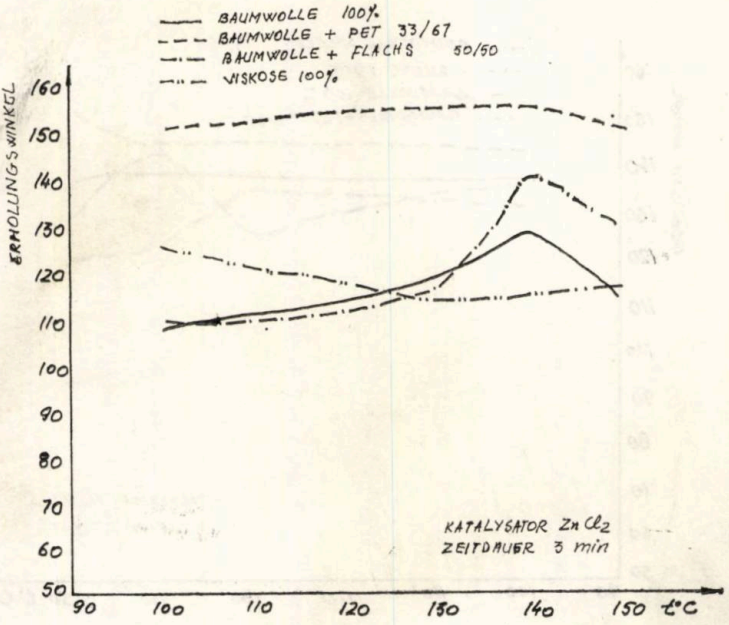

BAUMWOLLE 100%
BAUMWOLLE + PET 33/67
BAUMWOLLE + FLACHS 50/50
VISKOSE 100%
ERHOLUNGSWINKEL
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
KATALYSATOR $ZnCl_2$
ZEITDAUER 3 min
90 100 110 120 130 140 150 t°C

Abb. 11

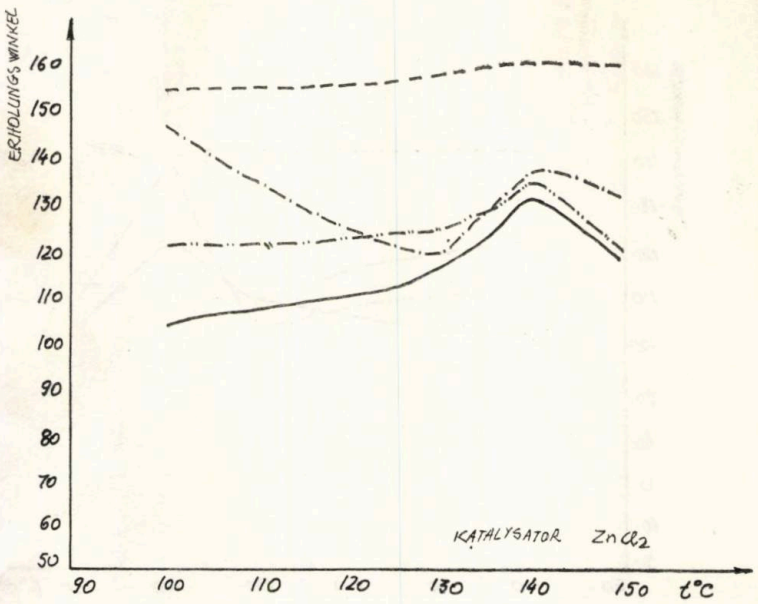

ERHOLUNGSWINKEL
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
KATALYSATOR $ZnCl_2$
90 100 110 120 130 140 150 t°C

Abb. 12

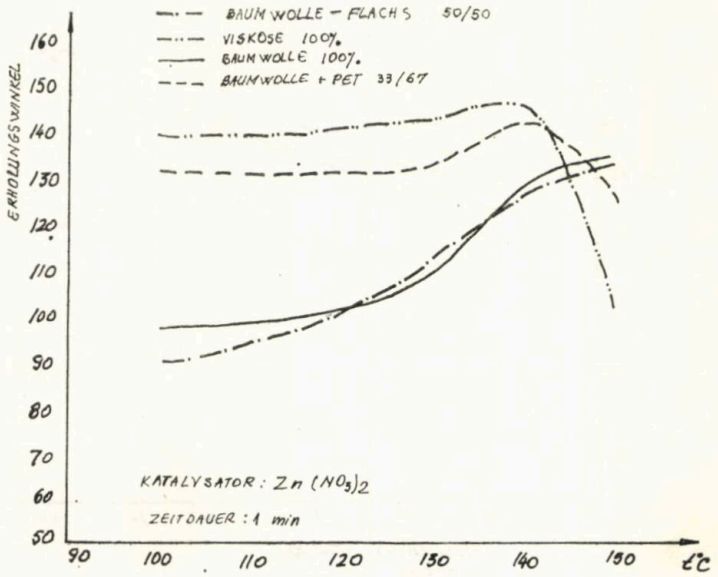

BAUMWOLLE – FLACHS 50/50
VISKÖSE 100%
BAUMWOLLE 100%
BAUMWOLLE + PET 33/67
ERHOLUNGSWINKEL
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
KATALYSATOR: Zn (NO3)2
ZEITDAUER: 1 min
90
100
110
120
130
140
150
tC

Abb. 13

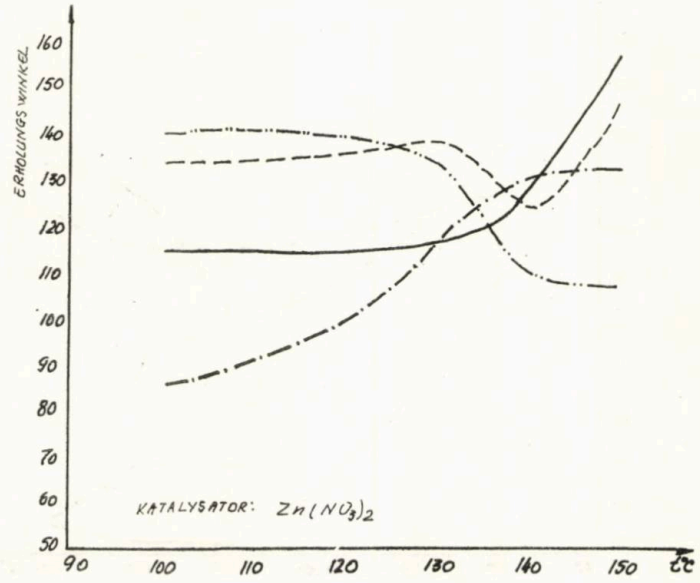

ERHOLUNGSWINKEL
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
KATALYSATOR: Zn(NO3)2
90
100
110
120
130
140
150
tC

Abb. 14

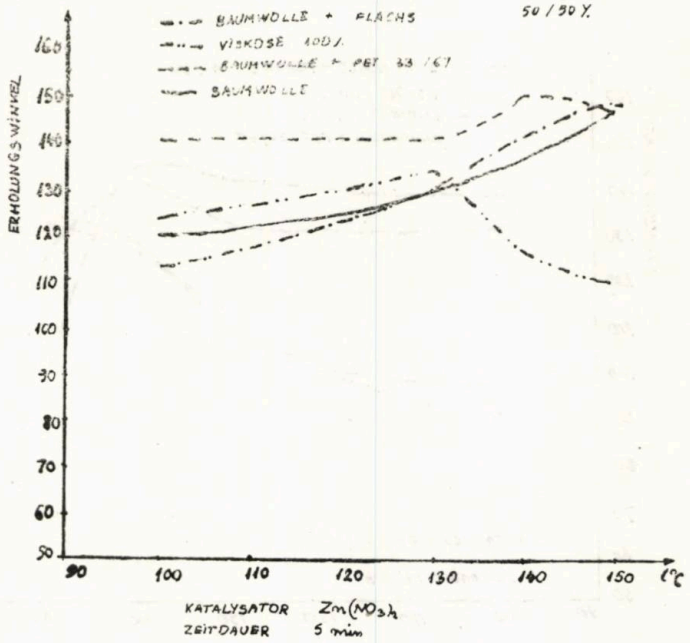

BAUMWOLLE + FLACHS
VISKOSE 100 %
BAUMWOLLE + PET 33 / 67
BAUMWOLLE
50 / 50 %
ERHOLUNGSWINKEL
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
90
100
110
120
130
140
150
t°C
KATALYSATOR Zn(NO3)4
ZEITDAUER 5 min

Abb. 15

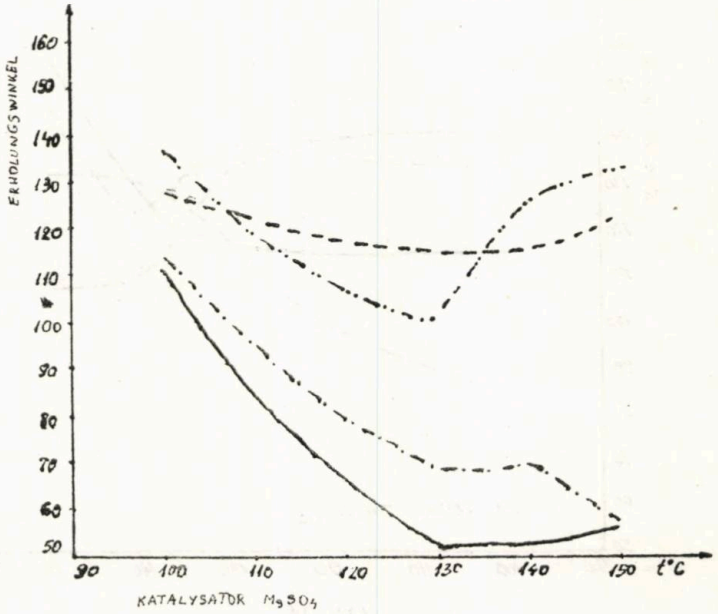

ERHOLUNGSWINKEL
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
90
100
110
120
130
140
150
t°C
KATALYSATOR MgSO4

Abb. 16

tet ein Wirkungsoptimum desselben bei einer bestimmten Dauer und Temperatur.

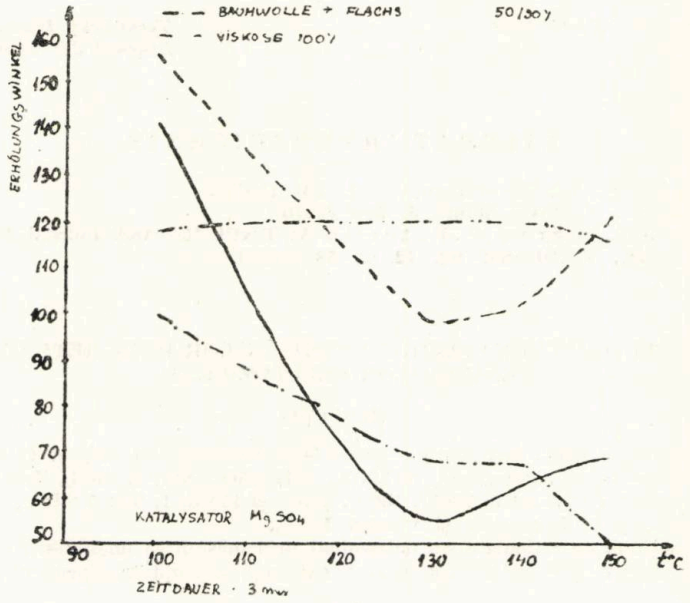


Abb. 17

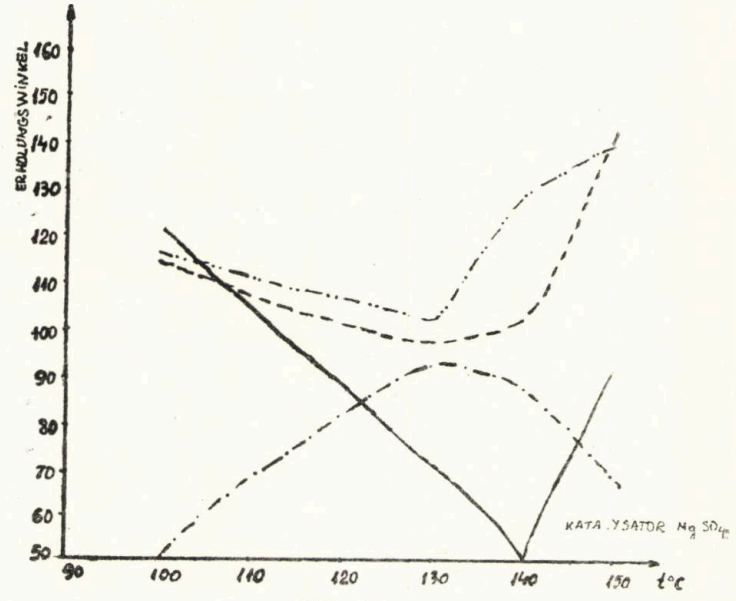


Abb. 18

3. Schlussfolgerungen. Der Verfahrenstechniker kann bei Kenntnis der Korrelation seiner Wirkung der Stoffart und der Arbeitsbedingungen die optimalen Behandlungsvorschriften hinsichtlich der Güte der veredelnden Wirkung schaffen.

Eingegangen am 20. April 1969

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstul der Textilveredlung

LITERATURVERZEICHNIS

1. Okuneckis S., Textiles Chimiques, *4*, 231 (1970).
2. Petersen H., Textilveredlung, **5**, 570 (1970).
3. Williams J.L., Ingram P., Peterlin A., Textile Research Journal, **44**, 370 (1974).
4. Petersen H., Textilveredlung, **12**, *2*, 58 (1977).

POSIBILITĂŢI DE ÎMBUNĂTĂŢIRE A FINISĂRILOR PRIN RETICULARE A ŢESĂTURILOR CELULOZICE (I)

(Rezumat)

În scopul determinării parametrilor optimi la tratamentele cu Viopret TR (răşină U-F) au fost încercaţi următorii catalizatori: NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, $ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2$, $MgSO_4$

Condensarea s-a efectuat la 100°C, 130°C, 140°C şi 150°C, 1, 3 şi 5 min., pe ţesături din bbc 100%, bbc + pes., bbc + in şi viscoză 100%,

Efectul acţiunii de reticulare s-a determinat prin măsurarea unghiului de revenire din şifonare. Pentru fiecare tip de material se constată existenţa unui optim, dependent de parametrii de lucru.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—4, 1979
Secţia VIII
TEXTILE. PIELĂRIE

D.K. 677.86

VERBESSERUNGSMÖGLICHKEITEN DER VEREDLUNG DURCH VERNETZUNG VON ZELLSTOFFGEWEBEN

II. EINFLUSS DER VORMERZERISIERENS AUF DIE VEREDLUNG DURCH VERNETZUNG

VON

TANIA FORST und ELENA ILIESCU

1. Vorwort. Die Homogenität einer Knitterechtheitsbehandlung und damit der den behandelten Artikeln übertragenen Eigenschaften selbst hängt von der Regelmässigkeit der Verteilung von Veredlungsmitteln an der Faser und von einer Faser zur andern ab. Unter diesem Gesichtspunkte der Umsetzungen, die während der Knitterechtheitsbehandlungen vor sich gehen, interessiert vor allem die Zugänglichkeit und Reagierfreudigkeit der Zellstoffasern an verschiedenen Strukturhöhen [1], [2].

Bei der Lokalisation und Verteilung von Reaktiven zur Knitterechtheitsveredlung muss man auch einige Aspekte der morphologischen Struktur von Zellstoffasern beachten. So kann man gemäss der Theorie der „zweiseitigen" Baumwollstruktur, die von Kassenbeck erarbeitet wurde [3], im Querschnitt reifer Fasern, vier Bereiche unterscheiden, die voneinander nicht nur gemädd der Organisation der Feinstruktur sondern auch in ihrer Zugänglichkeit und Reagierfreudigkeit unterscheidbar sind.

In diesem Sinne werden die Uneinheitlichkeiten der Harzverteilung in der Faser implizite zu verschiedenem Verhalten beim Reissen der verschiedenen Faserportionen und demgemäss zu geringern physikalisch-mechanischen Kennwerten führen, sogar wenn die Knittererholungswinkel zugänglich sind [4].

In Verlaufe der Untersuchungen haben wir die Art und Weise der Verbesserung der physikalisch-mechanischen Kennwerte bei Annwendung einer vorangehenden Merzerisierung verfolgt. Gemäss der Arbeitsbedingungen erzielt man durch diese Behandlung einer mehr oder weniger fortgeschrittene Korrektur des Kollapses der Baumwollfaser, wegen des Aufquellens der Faser und dem Eindringen von Natronlauge in ihr Inneres.

Die klassische Behandlungsweise mit konzentrierter Natronlauge bei tiefen Temperaturen und bei Anspannung des Textilstoffes, bietet gute Ergebnisse was die Fasernquellung und demgemäss die Merzerisierkennwerte (Glanz, physiko-mechanische Kennwerte) betrifft. Hinsichtlich der Durchdringungsfähigkeit der Natronlauge in die Faser aber und demgemäss der Möglichkeit, eine einförmige Dekollapsierung zwecks einer gleichförmigen Zugänglichkeit des Knitterfestigungsmittels zu erhalten, ist die tiefe Temperatur der klassichen Merzerisierung ungünstig.

In dieser Beziehung haben unsere Untersuchungen sich auf die Bestimmung des Einflusses der Merzerisierbedingungen (Temperatur und Behandlungsdauer), auf die Gütekennwerte der späterhin knitterecht behandelten Materialien ausgerichtet.

2. Experimenteller Teil. Es wurden gleichzeitig Materialien aus Baumwolle 100% und Flachs 100% der Merzerisierung in 3 Arbeitsvarianten unterzogen :

Verfahren I : übliches Verfahren mittels Natronlauge 270 g/l und Mercerol 5 g/l, bei 20°C, ohne Verspannung.

Verfahren II: warme Merzerisierung bei gleicher Zusammensetzung des Behandlungsbades bei Temperaturen von 40°C, 60°C und 80°C.

Verfahren III : warme Merzerisierung nach obigem Verfahren, jedoch von einer Abkühlung der Materiale auf 0°C während 10 Minuten gefolgt ; gleichfalls ohne Verspannung.

Alle obigen Varianten wurden bei 3 Zeitdauern durchgeführt (30 sec., 1 min., 3 min.).

Die auf diese Weise behandelten Stoffe wurden schliesslich eine Veredelung für Knitterechtheit nach folgender Vorschrift unterzogen :

Viopret TR	220 g/l
$(NH_4)_2SO_4$	4 g/l
Primenit VS	2 g/l

Kondensation 1 min. bei 150°C.

Endlich wurden die Knittererholungswinkel (als Masse der erzielten Wirkunk) und die physicalisch-machanischen Kennwerte (Reissfestigkeit bei Zug und Dehnung) als Mass der Integrität des Tragkörpers festgestellt (Tabellen 1 and 2). Man beobachtet eine positiven Einfluss der vorhergehenden Merzerisierung vor der Knitterechtheitsbehandlung auf die Knittererholungwinkel. Ähnlich verhalten sich auch Flachs Materialien.

Tabelle 1

Knittererholungswinkel für Baumwollmaterialien (100 %)

Behandlung / Merzerisierdauer	3 min.		1 min.		30 sec.	
	K	S	K	S	K	S
I. Knitterechtheit nach üblichem Merzerisieren	148	152	141	155	141	138
II. Knitterectheit nach Merzerisieren bei 40°	140	142	140	138	139	138
Knitterectheit nach Merzerisieren bei 60°	152	154,5	155,5	150	150	148
Knitterectheit nach Merzerisieren bei 80°	144,5	156	145	142	140,5	144
III. Knitterechtheit nach:						
Merzerisieren bei 40° und Abkühlen	156	148	143	138,5	142	144
Merzerisieren bei 60° und Abkühlen	152	154	147,5	152	146	146
Merzerisieren bei 80° und Abkühlen	150	155	154	138	144,4	146

	K	S
Beim Rohmaterial	58	68
Beim knittergefestigten Material ohne Merzerisierung	71,5	72

K = Kette
S = Schuss

Tabelle 2

Knittererholungswinkel für Materialien aus Flachs (100%)

Behandlung / Merzerisierdauer	3 min.		1 min.		30 sec.	
	K	S	K	S	K	S
I. Knitterechtheit nach üblichem Merzerisieren	149	151	137	141,5	143	141,5
II. Knitterechtheit nach:						
Merzerisieren bei 40°	150	148,5	139	140	144	146
Merzerisieren bei 60°	158	154	143	148	144	142,5
Merzerisieren bei 80°	148	152	142	112,5	154	152
III. Knitterechtheit nach:						
Merzerisieren bei 40° und Abkühlen	148	156	150	132	144	146
Merzerisieren bei 60° und Abkühlen	148	154	147	136,5	140	142
Merzerisieren bei 80° und Abkühlen	149	148	139	142	138	140,5

	K	S
Beim Rohmaterial	99	93
Beim knittergefestigten Material ohne Merzerisierung	107	119

Was den Einfluss des Merzerisierens auf die Wirkung angehet, stellt man im allgemeinen eine leichte Verbesserung bei knitterechten Materialien nach Wärmemerzerisierungen fest, ohne dass aber deutliche Unterschiede zwischen den Verfahren *II* und *III* vorhanden sind.

Die Tabellen 3 und 4 geben die Werte der physikalisch-mechanischen Kennwerte (Reiss- und Dehnfestigkeit) für knitterechte Stoffe unter den erwähnten Bedingungen wieder.

Tabelle 3

Physico-mechanische Kennwerte (Reiss-Dehnungslänge) für Materialien aus Baumwolle (100%)

Behandlung	Reissfestigkeit (kgf)			Dehnungen (mm)		
	30 sec.	1 min.	3 min.	30 sec.	1 min.	3 min.
I. Übliches Merzerisieren	26,2	11,8	9,6	34	24	23
II. Merzerisieren bei 40°	27	15,4	12,8	27	25	27
Merzerisieren bei 60°	30	19	14	25	21	29
Merzerisieren bei 80°	27,4	14,2	11,2	24	23	22
III. Merzierisieren bei 40° und Kühlung	26,8	24,4	17,1	32	26	24
Merzerisieren bei 60° und Kühlung	33,8	28	19	24	26	25
Merzerisieren bei 80° und Kühlung	25	16	16,2	15	15	17

	Festigkeit	Dehnung
Beim Rohmaterial	35,8	24

Tabelle 4

Physiko-mechanische Kennwerte (Reissfestigkeit, Dehnung) für Materialien aus Flachs (100%)

Behandlung	Reissfestigkeit (kgf)			Dehnungen (mm)		
	30 sec.	1 min.	3 min.	30 sec.	1 min.	3 min.
I. Übliches Merzerisieren	26,4	27,8	32	38	36	42
II. Merzerisieren bei 40°	38,8	35	33,8	61	67	26
Merzerisieren bei 60°	44	36	34,4	53	54	49
Merzerisieren bei 80°	41,4	38	31,8	39	36	35
III. Merzerisierung bei 40° und Kühlung	42	42	46	45	62	60
Merzerisierung bei 60° und Kühlung	43,8	42,8	46	58	52	58
Merzerisierung bei 80° und Kühlung	41,6	44,4	42	38	68	54

	Festigkeit	Dehnung
Beim Rohmaterial	51	64

Bei beiden Materialarten, beobachtet man eine Verringerung der Reissfestigkeitswerte nach den Knitterechtheitsbehandlungen. Dies erklärt sich dadurch, dass die Harzablagerung an den Fasern das Abgleiten makromolecularer Ketten behindert; demgemäss erfolgt die Aufteilung der Ladung an weniger Ketten und das Reissen geschiet bei einem niedrigern Ladungswert.

Diese Kennwerte ermöglichen bei den nach den 3 Merzerisierverfahren knitterecht gemachten Stoffen die Beobachtung der Möglichkeit einer Verbesserung der Reissfestigkeit wenn das Merzerisieren vor den Knitterechtheitsbehandlungen in der Wärme geschah. Die besten Ergebnisse erhielt man sowolh für Flachs — als für Baumwollmaterialien im Verfahren *III*, wo die Warmtränkung in der Marzerisierlösung von einer Abkühlung auf 0°C gefolgt wird.

Eine andere Beobachtung bezieht sich auf die Temperatur der Imprägnierung mit Natronlauge, so dass nach der Knitterechtheitsbehandlung verbesserte physikalisch-mechanische Kennwerte erhalten werden. Bei beiden Materialien wurde festgestellt, dass die Besttemperatur nach diesem Gesichtspunkt 60° sowohl im Falle des Verfahrens *II* als *III* beträgt.

3. Schlussfolgerungen. Es ist klar dass die Verschiedenheiten der Zugänglichkeit, die letztens von der kollapsierten Struktur der Baumwollfaser gegeben ist, sich auf die Lokalisierung der Vernetzungsreaktionen während der Knitterechtheitsbehandlung ausswirken werden; est ist anzunehmen, dass die Bereiche mit grossem Reaktionvolumen jene grosser Zugänglichkeit vorstellen werden, während die andern Zonen in geringern Masse in Mitleidenschaft gezogen werden.

Eingegangen am 20. April, 1979

Tehnische Hochschule, Jassy
Lehrstul der Textilveredlung

LITERATURVERZEICHNIS

1. Abbott N.J., American Dyestuff Reporter, **55**, 111 (1964).
2. Hebeish A., L'industrie Textile, *991*, 415 (1970).
3. Kassenbeck P., Textile Research Journal, **40**, *4*, 330 (1970).
4. Rowland S.P., Nelson M.L., Textile Research Journal, **46**, *3*, 194 (1976).

POSIBILITĂŢI DE ÎMBUNĂTĂŢIRE A FINISĂRILOR PRIN PETICULARE A ŢESĂTURILOR CELULOZICE

II. Influenţa mercerizării preliminare asupra finisării prin reticulare

(Rezumat)

Se studiază influenţa condiţiilor de mercerizare (temperatură şi timp de tratare), asupra indicilor calitativi ai ţesăturilor din bumbac, tratate ulterior cu agenţi de neşifonabilizare.

Efectele realizate au fost determinate prin măsurarea unghiurilor de revenire din şifonare şi a indicilor fizico-mecanici.

O mercerizare preliminară la 60°C îmbunătăţeşte efectul final al neşifonabilizării.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—4, 1979
Secţia VIII
TEXTILE. PIELĂRIE

C.D. 677.06

STRUCTURE EXTÉRIEURE DU FIL OPEN-END

PAR

DORIN AVRAM et MARIA AVRAM

1. Introduction. Notre étude de la structure extérieure du fil a été envisagée exclusivement sous l'angle de la position des fibres à la surface du fil.

L'expérience montre que certaines fibres s'enroulent autour du fil sur une longueur très faible produisant un „fagot" de fibres et ce phénomène a reçu le nom de „fagotage".

Nous proposons plusieurs hypothèses quant à leur origine, car il peut s'agir de fibres qui :

a) arrivant du canal d'amenée rencontrent le fil au moment où il passe devant la sortie de ce canal ;

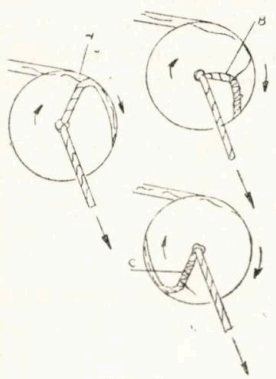


Fig. 1

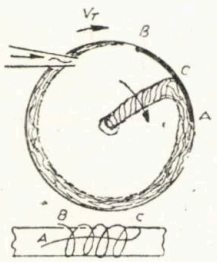


Fig. 2

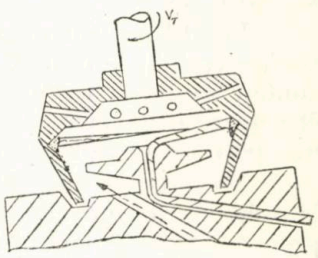


Fig. 3

b) restent collées sur la surface collectrice de la turbine, à cause du frottement entre les fibres et la surface ou par un dépot des substances d'ensimages sur la surface collectrice ;

c) dépassant la queue de la bendelette se font attraper par le fil dans le mouvement de rotation ;

d) volent à l'intérieur de la turbine portées par le courant d'air vers les trous de sortie d'air et rencontrent le fil dans un mouvement de rotation.

Dans la fig. 1 on montre le premier cas : *A* — le fil passe devant la sortie du canal, *B* — une fibre est prise par le fil, *C* — les fibres roulent autour du fil pendant la mise en torsion.

Dans le cas *B* le problème est d'enlever toutes les fibres dans la zone d'enlèvement. Dans cette zone plusieurs facteurs agissent :

1) la force centrifuge retient les fibres sur la surface collectrice et produit une force de frottement. Pour qu'un enlèvement correct des fibres se réalise, il faut que le coefficient de frottement inter fibres soit plus grand que celui entre les fibres et la surface collectrice. La fig. 2 montre comme une fibre se trouve dans le fil (zone *AC*) et ausi comme elle s'enroule autour du fil (zone *BC*) ;

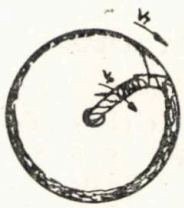


Fig. 4

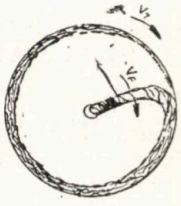


Fig. 5

2) la forme de la bandelette peut aussi jouer un rôle important. Dans la fig. 3 on représente une turbine et la façon suivant laquelle les fibres se déposent dans la gorge. On peut constater que les fibres glissent sur la paroi de la turbine et se déposent en nombre plus grand, du coté de l'arrivée des fibres. À ce moment là, les fibres qui se trouvent vers l'extérieur de la bandelette risquent de ne pas s'enlever avec les autres fibres. Si les bouts restent sur la surface et qu'une faible longueur de ces fibres là sont accrochés par le fil, alors les bouts se plient en faisant une hélice en sens envers de la sortie du fil.

Les fibres qui dépassent la queue de la bandelette peuvent être accrochées par le fil (fig. 4). La queue a comme longueur à peu près la circonférence de la turbine ce qui fait qu'une fibre arrive peu aisément à être accrochée par le fil. La fibre à cause de la rotation du fil peut occuper une position en spirale sur le fil déjà formé.

Nous avons observé autour des trous de sortie d'air dans la turbine la présence de fibres de différentes longueurs et pensons que certaines fibres prennent la direction du filet d'air au lieu de se placer sur la surface collectrice. Le bout de la fibre à la sortie du canal est alors soumis à deux forces : une force d'entrainement donnée par la vitesse périphérique de l'air à l'intérieur de la turbine et la force centrifuge dirigée vers la paroi de la turbine. Ces deux forces vont déterminer la direction de la fibre à l'intérieur de la turbine. Le fait qu'on ait trouvé des bouts de fibres ou même des fibres autour des trous de sortie d'air, permet de penser que la résultante des deux forces peut parfois faciliter le transport dans ce sens, la fibre ou le bout de fibre rencontre alors le fil déjà formé qui tourne dans la turbine et fagote (fig. 5).

2. Appéciation du fagotage. À la surface du fil Open-End se trouvent des fibres qui en troublent l'aspect extérieur—sa voluminosité (fil Bulk), ses possibilités de déformation (applatissement, degré de recouvrement),

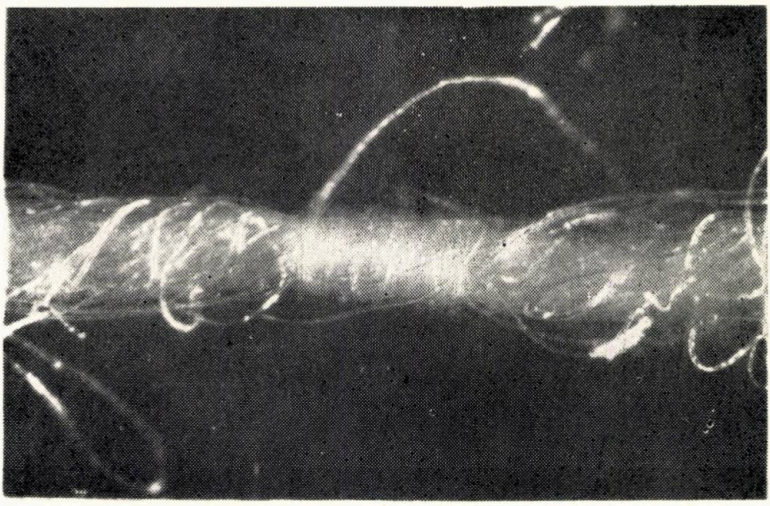


Fig. 6 — Type *a*.

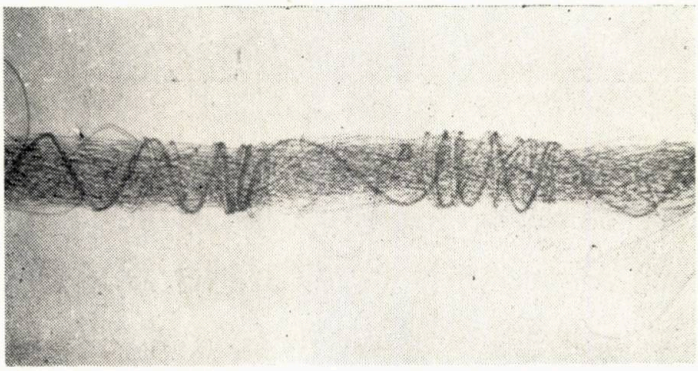


Fig. 7 — Type *b*+*c*.

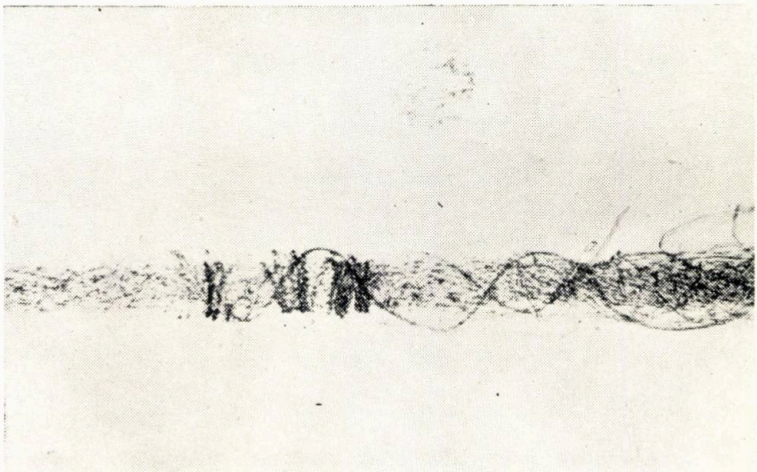


Fig. 8 — Type *a*+*b*.

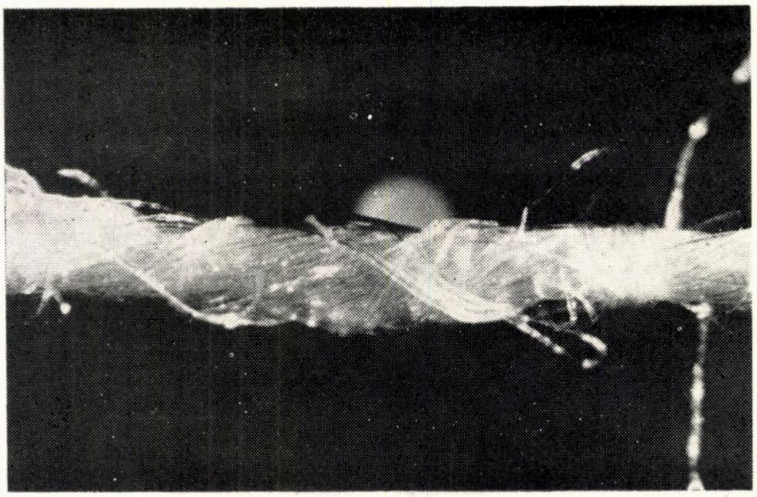


Fig. 9 — Type $d+e$.

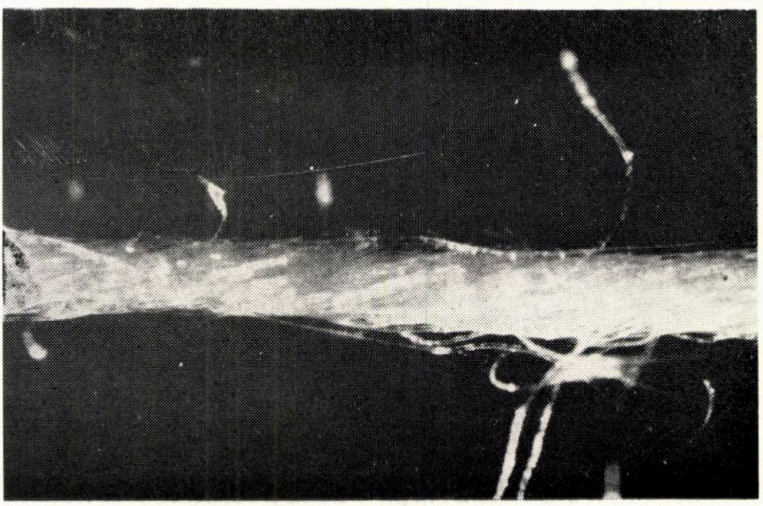


Fig. 10 — Type *f*.

sa pilosité — et empèchent la détermination de la torsion sur le fil par la méthode classique.

2.1. Méthode utilisée. L'observation se fait sur „Projectina" et l'échantillon (1,50 m) est pris au hasard d'une bobine. La largeur corespondante d'une image étant de 1,5 mm, chaque fil donne 1 000 images. Les symbôles utilisés pour représenter les positions de la fibre sur le fil sont :

type *a* — une fibre disposée en spires serrées — fig. 6 ;
type *b* — une fibre faisant une spire à grands pas — fig. 7 ;
type *c* — une fibre faisant une spire à petits pas — fig. 8 ;
type *d* — plusieurs fibres faisant une spire double ou une fibre faisant une spire double — fig. 9 ;
type *e* — plusieurs fibres faisant une spire — fig. 9 ;
type *f* — zone de fil sans fibre fagotée — fig. 10.

Dans le tableau 1 sont représentées le nombre d'images de chaque type de fagot pour trois fils (fibre acrylique, 2,2 dtex/60 mm), obtenues sur le métier BD 200 RS.

Tableau 1

Type	34 tex $T = 860$ t/m	20 tex $T = 860$ t/m	16 tex $T = 860$ t/m
a	118	85	79
b	126	121	30
c	32	15	35
d	98	12	5
e	53	10	11
f	573	757	840

En suivant le film formé par des vues de 1,5 mm pour une longueur de 1,50 m de fil, nous n'avons jamais observé de périodicité d'arrivée de fibres sur ce fil. Ceraines fibres fagotent avec une longueur inférieure à 1,5 mm, d'autres sur 15 ... 20 mm ; il existe aussi des fagots superposés.

La fig. 11 montre que la longueur maximale de zone fagotée atteint 20 mm pour un fil de 20 tex et ne dépasse pas 6 mm pour un fil de 16 tex. Ceci veut dire que l'effet de superposition est plus grand pour les fils les plus gros.

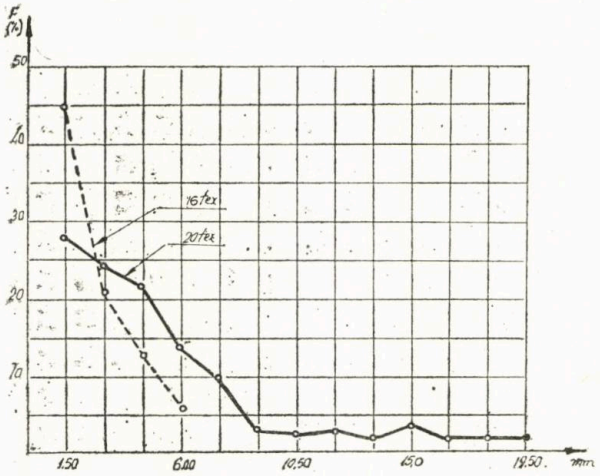


Fig. 11 — Variation de la longueur de la zone fagotée.

3. Analiyse des résultats. Le tableau 1 montre que le rapport entre les zones sans fagot et les zones avec fagots est plus grand que un et qu'il augmente si le fil est plus fin. Le fait que, sur une longueur de fil, les zones fagotées se succèdent (fig. 5), permet de dire qu'une fibre fagote sur plusieurs zones ou que les fibres fagotent les unes après les autres ou sont superposées.

Nous avons constaté que les fagots types *a* et *b* sont les plus fréquents et surtout le fagot type *a* cause le plus de problèmes car il étrangle le fil sur une longueur souvent inférieure à 1 mm.

La finesse du fil influe aussi sur le fagotage. Lorsque le fil est fin, la bandelette occupe une largeur petite sur la surface collectrice de la turbine, et il y a moins de risque pour les fibres extérieures de rester collées lors de l'enlèvement de celle-ci et de produire des fagots. Aussi la fréquence d'arrivée des fibres à l'intérieur de la turbine est en outre plus petite et donc la probabilité de rencontrer le fil moins élevée.

Reçue le 7 Février 1979

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Filature et Tissage

STRUCTURA EXTERIOARĂ A FIRULUI OPEN-END

(Rezumat)

Se studiază structura exterioară a firului filat pe maşina BD-200 RS (INVESTA) din punct de vedere al poziţiei fibrelor pe suprafaţa firului. Se propun mai multe ipoteze care explică modul cum aceste fibre ajung pe suprafaţa firului, formînd aşa zise coliere (fagot). Se propune o metodă de cercetare a acestora şi o analiză experimentală pe trei fire obţinute din fibre acrilice de 2,2 dtex/60 mm.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—4, 1979
Secția VII
TEXTILE. PIELĂRIE

C.Z. 677.66

CONTRIBUȚII LA CERCETAREA EXPERIMENTALĂ A INFLUENȚEI PRINCIPALILOR PARAMETRI AI PROCESULUI DE TRICOTARE ASUPRA LUNGIMII DIFERITELOR TIPURI DE OCHIURI EXECUTATE PE MAȘINI CIRCULARE CU DOUĂ FONTURI

DE

MIRCEA MATEESCU

1. Obiectivele cercetărilor. În structura tricoturilor simple în continuă dezvoltare, datorită extinderii domeniilor de întrebuințare a tricoturilor și diversificării materiilor prime, se identifică ochiuri de diferite tipuri executate prin diferite procedee și în anumite condiții tehnologice.

Succesiunea diferitelor tipuri de ochiuri și elemente ale ochiurilor este particulară fiecărei legături și hotărăște în principal aspectul general, caracteristicile dimensionale și proprietățile elastice ale tricoturilor.

Principalii parametri ai procesului de tricotare cu implicații directe asupra lungimilor l ale elementelor diferitelor tipuri de ochiuri sînt : a) adîncimea de buclare, x (mm) ; b) ecartamentul între liniile de aruncare ale celor două fonturi, D (mm) ; c) avansul la execuția buclării pe acele din cilindru față de acele din disc, a (mm), exprimat în funcție de pasul acului T ; d) tensiunea firelor de alimentare, T_a (cN) ; e) forța de tragere, T_t (cN/șir).

Cercetările efectuate pînă în prezent analizează cu precădere influențele individuale ale parametrilor procesului de tricotare asupra unor parametri de structură cum sînt : lungimea ochiurilor l, desimile pe orizontală D_o și pe verticală D_v, în ideea reproducerii unor tricoturi existente sau a execuției unor tricoturi proiectate.

În prezenta lucrare se analizează pe o instalație originală influențele cumulate ale principalilor parametri ai procesului de tricotare, considerați caracteristici factoriale, asupra lungimii ochiului l, considerată caracteristică rezultativă.

Pentru determinarea lungimii elementelor ochiurilor, în cadrul experimentărilor s-a folosit lungimea de consum L_c, care poate fi calculată sau măsurată pe zone de tricotare în funcție de necesități.

Astfel, L_c ca parametru de reglaj se calculează după proiectarea tricoturilor în vederea execuției, conform lungimilor elementelor ochiurilor calculate, ținînd seama de numărul și lungimea fiecărui tip de ochi la diferitele zone de tricotare, cu relația

$$L_c(m) = \left(\sum_1^i n_{oi} l_{oi} \right) N_c \,, \tag{1}$$

în care $\sum_{1}^{i} n_{oi} l_{oi}$ — suma produselor între numărul de ochiuri și lungimile ochiurilor de diferite tipuri; N_c — numărul de cicli (rotații complete ale fonturilor cu ace).

Lungimea de consum L_c ca parametru de control se folosește pentru verificarea grupelor de zone de tricotare cu consum identic în cazul aceleiași evoluții a ochiurilor pe direcția rîndului și a reglării corecte a tuturor parametrilor procesului de tricotare.

Prin modificarea controlată a parametrilor procesului de tricotare și prin măsurarea lungimii de consum L_c s-au putut întocmi grafice de variație a lungimilor diferitelor tipuri de ochiuri în funcție de principalii parametri ai procesului de tricotare.

Folosind metodele corelațiilor polinomiale și multiple la interpretarea rezultatelor, s-au stabilit pe calculator ecuațiile de regresie pentru principalele tipuri de ochiuri și legături cercetate.

2. Metodologia experimentărilor și variantelor experimentate. Instalația de experimentare. Probele de tricotare s-au executat pe o mașină circulară de tricotat cu două sisteme adaptată special pentru experimentări, folosind fire PE texturate de finețe 167/32 dtex. S-au realizat nouă variante de structuri A_1, A_2,..., A_9 (fig. 1), pentru fiecare variantă fiind executate între 27 și 243 probe cu cîte trei măsurări în funcție de numărul parametrilor tehnologici variabili și de numărul treptelor de variație instalate pentru fiecare parametru.

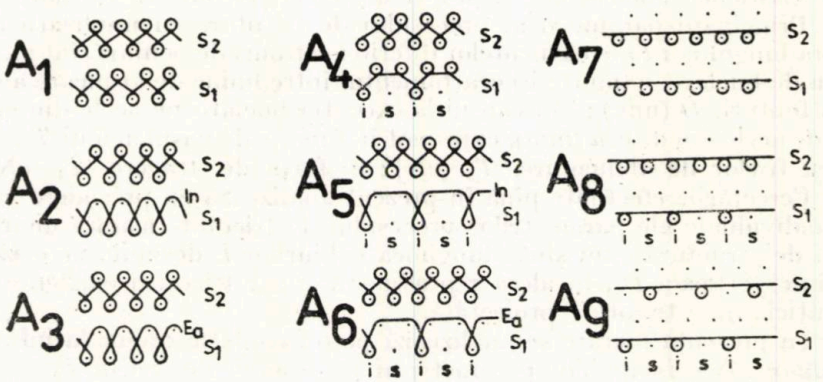


Fig. 1

Caracteristicile tehnice ale mașinii de tricotat sînt: d =108 mm, K =6,59 E, I = 3,85 mm, N_a =2 × 88 ace, S =2, n =120 rotații/minut.

Vederea de ansamblu a instalației de experimentare se prezintă în fig. 2, în care: *1* — mașina de tricotat; *2* — sistem de tragere generală; *3* — rozetă de reglare a ecartamentului D; *4* — șurub micrometric pentru decalarea lăcătelor discului față de lăcătele cilindrului la reglarea avansului a; *5* — șurub micrometric pentru modificarea poziției pe înălțime a cilindrului; *6* — dispozitive de tensionare prin fricțiune; *7* — traductoare de tensiune; *8* — tensiometre tip ELTENS FY-23; *9* — sonde de înregistrare a

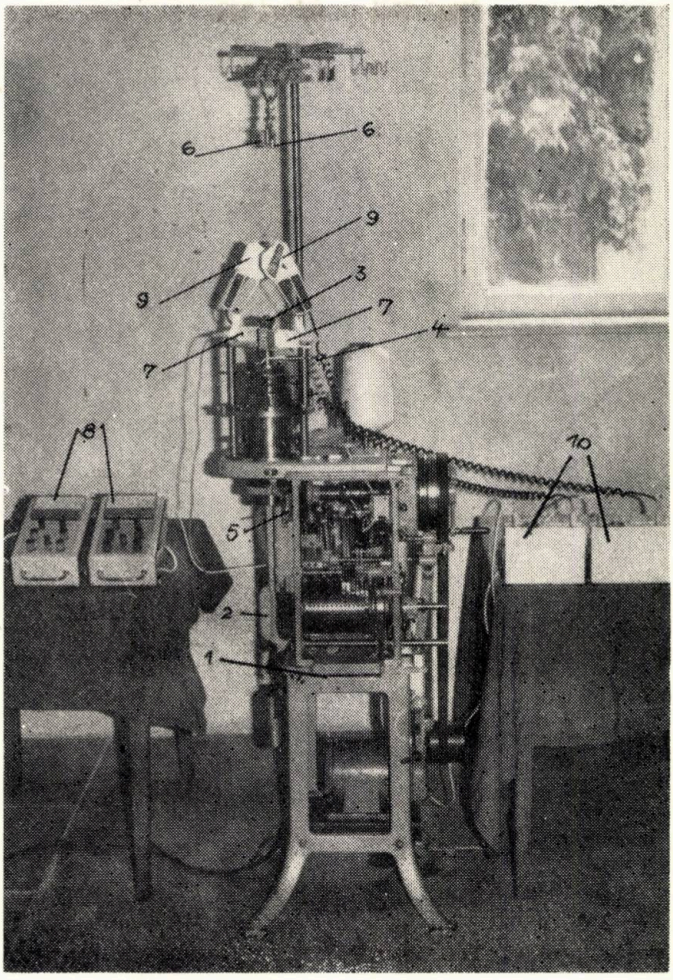


Fig. 2

lungimilor de consum ; *10*— înregistratorul numeric aparținînd integratorului STITCH — O — MASTER tip FD-04/B.

Valorile parametrilor x, D, a, instalați la experimentarea variantelor A_1, A_2,..., A_9 se prezintă în tabelul 1.

Tabelul 1

Simbolul variantei	Parametrii de reglaj			Sistemul *1*	Sistemul *2*
A_1	adîncimea de blocare x (mm)	cilindru x_C	x_{1C}	0,6	0,62
			x_{2C}	1,04	1,02
			x_{3C}	1,41	1,34
A_2		disc x_D	x_{1D}	0,53	0,65
A_3			x_{2D}	0,89	1,1
			x_{3D}	1,39	1,65
A_4		valoarea medie x_m	x_{1m}	0,56	0,64
			x_{2m}	0,96	1,06
A_5			x_{3m}	1,40	1,49
A_6	avansul $a = nT$ (mm)		a_1	$0,5T = 1,93$	$1,5T = 5,78$
			a_2	$2,5T = 9,64$	$3,5T = 13,49$
fig. 1			a_3	$3,5T = 13,49$	$4,5T = 17,34$
	ecartamentul între liniile de aruncare D (mm)		D_1	2,43	2,43
			D_2	2,70	2,70
			D_3	2,90	2,90
A_7	adîncimea de buclare la cilindru x_C (mm)		x_{1C}	0,82	0,80
A_8			x_{2C}	1,04	1,02
			x_{3C}	1,19	1,12
A_9			x_{4C}	1,34	1,32
fig. 1			x_{5C}	1,41	1,34
			x_{6C}	1,71	1,64

Tensiunea firelor la alimentare s-a reglat și controlat pentru trei trepte identice la ambele sisteme, $T_{a1} = 9$ cN, $T_{a2} = 13$ cN, $T_{a3} = 17$ cN. În timpul experimentărilor de îndată ce s-au constatat variații mai mari de ± 1 cN față de tensiunile instalate, s-au refăcut reglajele. Pentru reglarea forței de tragere s-a folosit tragerea generală cu greutăți prestabilite în trei trepte, $Q_1 = 10,6$ N, $Q_2 = 14,0$ N, $Q_3 = 17,5$ N. Pentru 2×88 șiruri de ochiuri, forțele de tragere corespunzătoare unui șir de ochiuri sînt $T_{t1} = 6$ cN/șir, $T_{t2} = 8$ cN/șir, $T_{t3} = 10$ cN/șir.

Relația de legătură între L_c, l_0, N_a și N_c proprie aparatului STITCH—O—MASTER este

$$L_{c(m)} = N_a l_0 c N_c \, 10^{-3}, \tag{2}$$

în care c — factor de multiplicare a numărului de cicli N_c, funcție de amplasarea transmițătorului de cicli.

Pentru a obține precizia maximă, numărul de cicli a fost fixat la valoarea $N_c = 8$ iar transmițătorul de cicli a fost montat pe un sector dințat care execută o oscilație completă la patru rotații ale cilindrului și discului. Deci factorul de corecție este $c = 4$. Astfel, toate măsurările L_c s-au efectuat pentru $N_c c = 32$ rotații complete ale cilindrului și discului. Prin aceasta

s-a asigurat o precizie înaltă a măsurării lungimii ochiurilor chiar în cazul unor eventuale erori de citire a lui L_c de 0,1 m. Pentru o eroare de citire a lui L_c de 0,1 m, rezultă din (2) pentru $N_a = 2 \times 88$ ace că $l_0 = 0{,}018$ mm.

În afara preciziei măsurilor aparatul STITCH—O—MASTER prezintă avantajul că la efectuarea măsurătorilor nu este necesară însemnarea unui reper, tăierea unei probe de fir sau recunoașterea ulterioară a zonei cercetate, deoarece ansamblul de transmitere și înregistrare a numărului de cicli pentru care se face măsurarea, asigură conectarea automată a aparatului numai pentru numărul de cicli prestabilit și înscris pe o scală separată a înregistratorului numeric.

3. Programarea experimentărilor și calculul lungimilor diferitelor tipuri de ochiuri din ecuațiile particulare ale lungimilor de consum. În cadrul variantelor A_1, A_2 ,..., A_9 (fig. 1) s-a urmărit influența parametrilor x, a, D, T_a, T_t (tabelul 1) și a metodelor de tricotare asupra lungimilor următoarelor tipuri de ochiuri și elemente ale ochiurilor : l_p — ochiuri normale patent ; l_{b1In}—bucle de indice unu pe un ac obținute prin metoda eliminării fazei închiderii ; $l_{b1\,Ea}$ — bucle de indice unu pe un ac obținute prin metoda eliminării fazei aruncării ; l_{gD} — ochiuri normale glat executate pe acele discului ; l_{gC} — ochiuri normale glat executate pe acele cilindriului ; l_{gdC} — ochiuri glat derivat executate pe acele cilindrului ; l_{b2In} — bucle de indice unu pe două ace alăturate obținute prin metoda eliminării închiderii ; l_{b2Ea}— — bucle de indice unu pe două ace alăturate obținute prin metoda eliminării aruncării ; l_{f1} — flotări de un pas de ochi în spatele ochiurilor normale executate pe acele cilindrului.

Pe baza relației (1) de definiție a lungimii de consum L_c și a relației (2), particularizată pentru mașina pe care s-au făcut experimentările variantelor de structură A_1, A_2 ,..., A_9, se pot scrie ecuațiile L_{A1}, L_{A2} ,..., L_{A9}, ținînd seama de evoluția firelor pe direcția rîndurilor.

Notînd $N_c c\, 10^{-3} = k$, în care $N_c = 8$, $c = 4$, rezultă $k = 0{,}032$ (const.) pentru toate variantele A_1, A_2 ,..., A_9 și $N_a = 88$ (numărul de ace dintr-o fontură), ecuațiile particulare ale lungimilor de consum sînt :

varianta A_1 pentru sistemele *1* și *2*

$$L_{A1} = 2kN_a l_p ; \tag{3}$$

varianta A_2 pentru sistemul *1*

$$L_{A2} = N_a(l_p + l_{b1\,In})k ; \tag{4}$$

varianta A_3 pentru sistemul *1*

$$L_{A3} = N_a(l_p + l_{p1Ea})k ; \tag{5}$$

varianta A_4 pentru sistemul *1*

$$L_{A4} = N_a\left(l_p + \frac{1}{2} l_{gD}\right)k ; \tag{6}$$

varianta A_5 pentru sistemul *1*

$$L_{A5} = \frac{N_a}{2}(l_p + l_{b2In})k; \tag{7}$$

varianta A_6 pentru sistemul *1*

$$L_{A6} = \frac{N_a}{2}(l_p + l_{b2Ea})k ; \tag{8}$$

varianta A_7 pentru sistemele *1* și *2*

$$L_{A7} = N_a l_{gC} k ; \tag{9}$$

varianta A_8 pentru sistemul *1*

$$L_{A8} = \frac{N_a}{2}(l_{gC} + l_{f1})k ; \tag{10}$$

varianta A_9 pentru sistemul *1* și *2*

$$L_{A9} = \frac{N_a}{2} l_{gdC} k . \tag{11}$$

Pentru variantele A_2, A_3, A_4, A_5, A_6 la sistemul 2 se aplică relația (3), iar pentru varianta A_8 la sistemul 2, relația (9).

Pe baza acestor rezultate pentru variantele A_1, A_2,..., A_9, prin gruparea probelor executate cu aceiași parametri tehnologici s-au determinat ecuațiile de calcul al lungimilor tuturor tipurilor de ochiuri și elemente ale ochiurilor. Astfel :

din (3) rezultă

$$l_p = \frac{L_{A1}}{2kN_a} ; \tag{12}$$

din (3) și (4) rezultă

$$l_{b1In} = \frac{2L_{A2} - L_{A1}}{2kN_a} ; \tag{13}$$

din (3) și (5) rezultă

$$l_{b1Ea} = \frac{2L_{A3} - L_{A1}}{2kN_a} ; \tag{14}$$

din (3) și (6) rezultă

$$l_{gD} = \frac{2L_{A4} - L_{A1}}{2kN_a} ; \tag{15}$$

din (3) și (7) rezultă

$$l_{b2In} = \frac{4L_{A5} - L_{A1}}{2kN_a} ; \tag{16}$$

din (3) și (8) rezultă

$$l_{b2Ea} = \frac{4L_{A6} - L_{A1}}{2kN_a} ; \tag{17}$$

din (9) rezultă

(18) $$l_{gC} = \frac{4L_{A7}}{kN_a};$$

din (9) și (10) rezultă

(19) $$l_{fl} = \frac{2L_{A8} - L_{A7}}{kN_a};$$

din (11) rezultă

(20) $$l_{gdC} = \frac{2L_{A9}}{kN_a}.$$

Utilizînd programarea factorială pentru varianta de bază A_1 s-au executat 243 probe la S_1 și S_2, fiecărui parametru de reglaj x, a, D, T_a, T_t atribuindu-se cîte trei valori ($3^5 = 243$) conform tabelului 1. La fiecare din cele 243 probe la S_1 și S_2 s-au efectuat cîte trei determinări pentru L_c și apoi pe baza relației (12) s-au calculat lungimile l_p.

Variantele A_2, A_3, A_4, A_5, A_6 au fost experimentate în aceleași condiții pentru parametrii x, a, D și pentru o singură valoare a parametrilor $T_a = T_{a2} = 13$ cN și $T_t = T_{t3} = 10$ cN/șir. Au rezultat astfel cîte $3^3 = 27$ probe la fiecare dintre cele două sisteme.

Variantele A_7, A_8, A_9 fiind executate pe baza legăturii glat pe acele cilindrului, s-au exclus parametrii a și D iar parametrului x_C i s-au atribuit șase valori la fiecare sistem, conform tabelului 1. Parametrii T_a și T_t au fost menținuți constanți la valorile $T_a = T_{a2} = 13$ cN și $T_t = T_{t3} = 10$ cN/șir.

4. Analiza graficelor de variație a lungimilor diferitelor tipuri de ochiuri în funcție de principalii parametri ai procesului de tricotare. Deoarece în cadrul experimentărilor s-au cercetat influențele tuturor parametrilor x, a, D, T_a, T_t asupra lui L_C și implicit asupra lungimii ochiurilor, s-au putut întocmi grafice de variație ale lui l_0 calculate cu relațiile (12)...(20).

Intervalele de variație pentru toți parametrii fiind adoptate într-un domeniu optim, s-au putut grupa parametrii cu influențele cele mai semnificative. Astfel, dacă la varianta A_1 s-au executat 243 probe constatîndu-se influențe nesemnificative ale lui T_a în intervalul 9 ... 17 cN și ale lui T_t în intervalul 6 ... 10 cN/șir, la variantele A_2, A_3,..., A_9 s-au executat cîte 27 probe menținîndu-se constanți parametrii T_a și T_t. Justețea acestei metodologii este pusă în evidență și prin ecuațiile de regresie polinomială $y = l = f(T_a)$ și $y = l = f(T_t)$ (tabelul 3).

Cercetînd spre exemplu variantele A_1 și A_2, în fig. 3 se pot urmări graficele $l_p = f(x, D)$ și $l_{b1In} = f(x, D)$ iar în fig. 4, $l_p = f(a, D)$ și $l_{b1In} = f(a, D)$. Se poate aprecia că atît l_p cît și l_{b1In} sînt direct proporționale cu adîncimea de buclare x, cu observația că avansul la buclare a pe acele cilindrului are influențe diferite pe intervalul de reglaj folosit în cadrul experimentărilor. Astfel, în intervalul $a = 0{,}5T$ ... $2{,}5T$, l_p și l_{b1In} scad indiferent de valorile lui x și D. În procesul de formare a ochiurilor în avans, marginile interioare ale cîrligelor acelor din disc îndeplinesc rolul unor dinți de aruncare pentru acele din cilindru care se deplasează spre poziția de buclare. Astfel, pentru formarea ochiurilor pe acele discului, o parte din lungimea ochiurilor formate în avans pe acele cilindrului trebuie să migreze spre ochiurile care se formează pe acele discului. Această capacitate de migrare

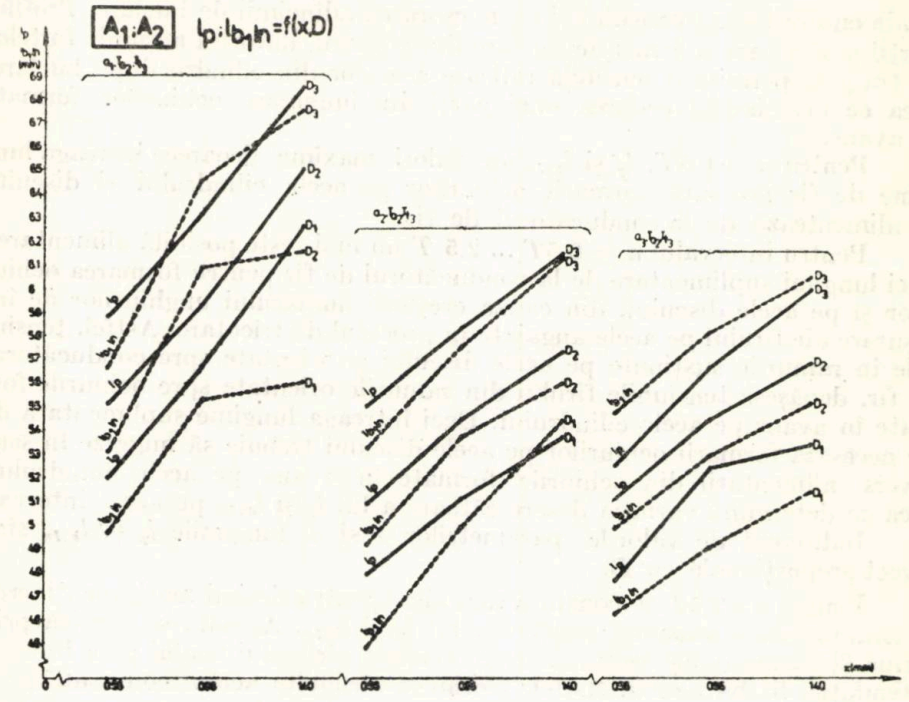


Fig. 3

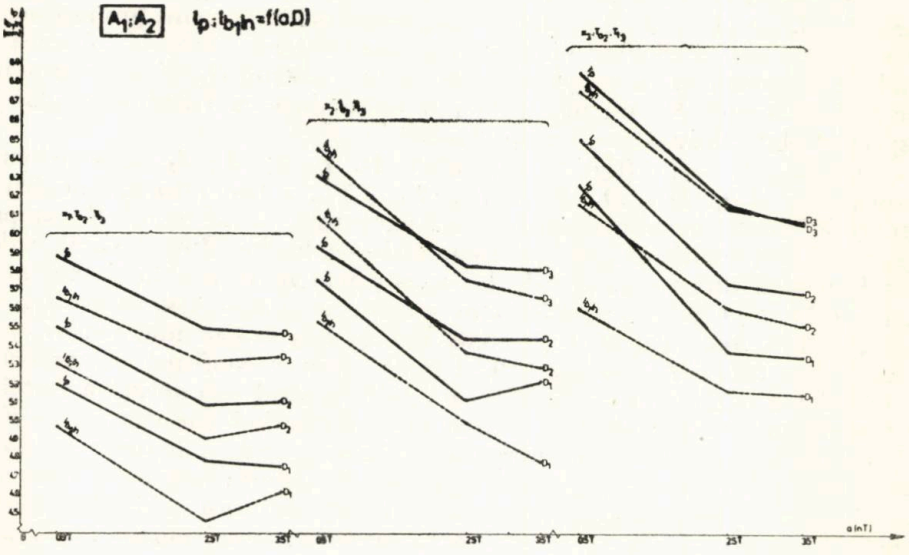


Fig. 4

scade cu creșterea avansului și cu micșorarea adîncimii de buclare. Profilul părții posterioare a camei de buclare din cilindru, datorită acțiunii forțelor de tragere, permite o sensibilă ridicare a acelor din cilindru după buclare, ceea ce favorizează cedarea unei părți din lungimea ochiurilor formate în avans.

Pentru $a = 0{,}5T$, l_p și l_{b1fn} au valori maxime deoarece întreaga lungime de fir necesară formării ochiurilor pe acele cilindrului și discului se alimentează de la conducătorul de fir.

Pentru intervalul $a = 0{,}5T \ldots 2{,}5\ T$ nu mai este posibilă alimentarea unei lungimi suplimentare de la conducătorul de fir pentru formarea ochiurilor și pe acele discului, din cauza creșterii numărului unghiurilor de înfășurare ale firului pe acele angajate în procesul de tricotare. Astfel, tensiunile în ramurile susținute pe acele discului și orientate spre conducătorul de fir, depășesc tensiunile firului din ramurile orientate spre ochiurile formate în avans pe acele cilindrului. Deci întreaga lungime suplimentară de fir necesară formării ochiurilor pe acele discului trebuie să migreze în sens invers alimentării din ochiurile formate în avans pe acele cilindrului, ceea ce determină variația descrescătoare a lui l_p și l_{b1fn} pe acest interval.

Indiferent de valorile parametrilor x și a, lungimile l_p și l_{b1fn} sînt direct proporționale cu D.

Pentru $a > 2{,}5T$ se constată mai ales pentru desimi mari, menținerea constantă sau o sensibilă creștere a lui l_p și l_{b1fn}. Aceasta se explică prin forma și dimensiunile secțiunii transversale a cîrligului acului pînă în zona articulației limbii acului. Astfel, secțiunea cîrligului acului constantă pe o primă porțiune, crește apoi pînă în zona articulației limbii, ceea ce echivalează cu modificarea poziției planului orizontal de susținere a buclelor pe acele discului față de linia de aruncare a cilindrului.

Din graficele $l_{\varphi C} = f(x)$ (fig. 5), varianta A_7 și, $l_{\varphi dC} = f(x)$ (fig. 6), varianta A_9, se observă că variațiile lungimilor ochiurilor sînt proporționale cu variațiile adîncimilor de buclare la ambele sisteme. Această observație conduce la concluzia să selectarea directă (la sistemul S_1) și selectarea inversă (la sistemul S_2) nu are influență la producerea tricoturilor glat și respectiv glat derivat asupra graficelor $l = f(x)$.

Graficul $l_p = f(x)$ (fig. 7), variantele A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6 la sistemul S_2 pentru $a = a_1$, $D = D_3$, $T_a = T_{a2}$, $T_t = T_{t3}$, a fost întocmit pentru a urmări influența structurii tricoturilor executate la sistemul S_1 asupra repartiției forțelor de tragere pe elementele ochiurilor. Împrăștierea valorilor l_p pentru diferite valori ale lui x este mai mare pentru desimi mici ($l_{pA1} = 6{,}56$ mm și $l_{pA5} = 6{,}18$ mm pentru $x = x_3 = 1{,}49$ mm; $l_{pA1} - l_{pA5} = 0{,}38$ mm față de $l_{pA3} = 5{,}65$ mm și $l_{pA6} = 5{,}43$ mm pentru $x = x_1 = 0{,}64$ mm; $l_{pA3} - l_{pA6} = 0{,}22$ mm) ceea ce confirmă că procesul de transfer a lungimilor de fir dintr-un ochi în altul sub acțiunea forțelor de tragere este mai evident la desimi mici. Urmărind variația $l_{pA1} = f(x)$ și $l_{pA6} = f(x)$ se observă că indiferent de desime $l_{pA1} > l_{pA6}$, deoarece în cazul variantei A_1 forța de tragere este repartizată uniform ochiurilor normale executate la ambele sisteme iar la varianta A_6, datorită ochiurilor duble, aceeași forță de tragere se repartizează neuniform unui număr mai mare de ochiuri normale și elemente ale ochiurilor duble dispuse în două rînduri consecutive.

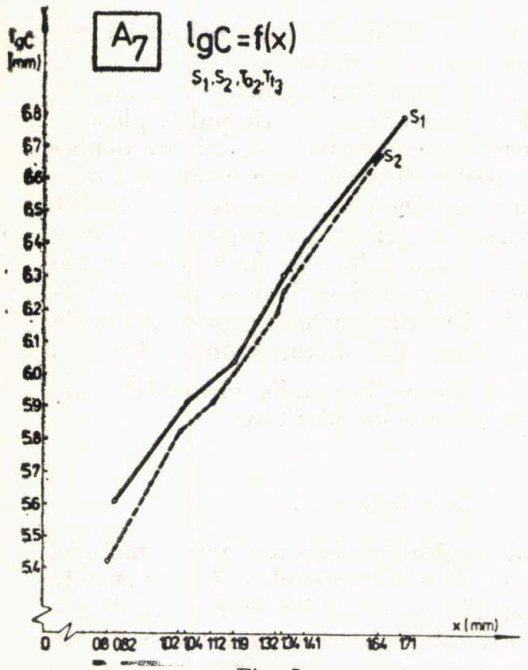


Fig. 5

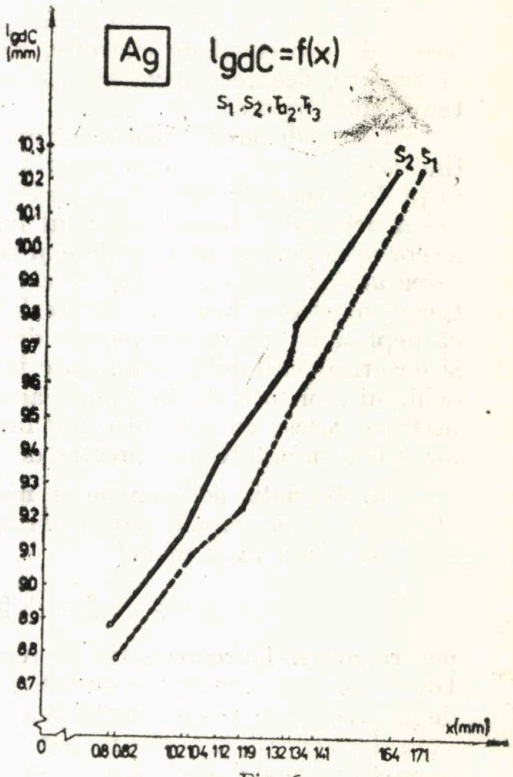


Fig. 6

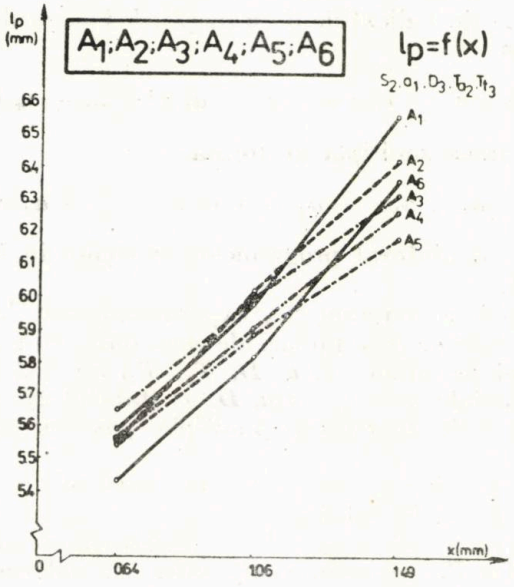


Fig. 7

În toate cazurile ochiurile normale reținute sau ochiurile duble, indiferent de procedeul de execuție, sînt mai solicitate sub acțiunea forțelor de tragere, deoarece baza acestor ochiuri se regăsește cel puțin în penultimul rînd tricotat.

La producerea tricoturilor cu desene în relief pe baza ochiurilor reținute sau duble de indici superiori, pentru a nu reduce efectul de relief, forța de tragere trebuie să fie suficient de mică încît să determine menținerea ochiurilor vechi la nivelul liniilor de aruncare în timpul deplasării acelor spre poziția de închidere și suficient de mare încît să asigure deplasarea acelor din poziția de buclare în poziția de staționare, urmărind profilele posterioare ale camelor de buclare. Cercetările efectuate au dovedit că deplasarea acelor din poziția de buclare în poziția de staționare se face și datorită tensiunilor acumulate în faza buclării în cele două flancuri ale ochiului nou format. În timpul acestei ultime deplasări, ochiurile noi formate se rotesc cu cel puțin 90° față de direcția canalelor acelor, flancurile lor fiind orientate pe direcția de deplasare spre mecanismul de tragere.

5. Corelații polinomiale și multiple între lungimile elementelor de structură și principalii parametri ai procesului de tricotare.

În cazul unui model

$$y = \beta_0 + \beta_1 z_1 + \beta_2 z_2 + \ldots + \beta_k z_k + \varepsilon,$$

pentru determinarea ecuației de regresie multiplă există mai multe metode. Dintre acestea trebuie menționate în mod deosebit metodele fundamentate de [2]...[4], care permit stabilirea celei mai bune ecuații de regresie multiplă.

În general, la aceste metode o variabilă este adăugată respectiv eliminată din modelul adoptat, dacă influența sa este semnificativă, respectiv nesemnificativă, față de variabilele existente înaintea variabilei respective.

Ținînd seama de indicațiile date în [2], [3] ecuațiile de regresie polinomială de forma

$$y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \ldots + a_n x^n \tag{21}$$

și ecuațiile de regresie multiplă de forma

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + \ldots + a_n x_n \tag{22}$$

au fost obținute cu ajutorul programelor existente în biblioteca calculatorului Felix 256.

Avînd în vedere programarea experimentărilor, la varianta A_1 cu numărul cel mai mare de determinări ale caracteristicii rezultative l_p pentru cinci caracteristici factoriale (x, a, D, T_a, T_t) au fost obținute ecuațiile de regresie polinomiale $y = l_p = f(a, D, x)$ (tabelul 2), $y = l_p = f(T_a, T_t)$ (tabelul 3) și ecuațiile de regresie multiplă pas cu pas prezentate în tabelul 4.

De menționat că în aceste tabele au fost prezentate expresiile ecuațiilor de regresie, valorile coeficientului de corelație, respectiv valorile variației explicate precum și valorile medii ale caracteristicii rezultative determinate pe baza ecuațiilor de regresie, comparativ cu valorile corespunzătoare obținute pe baza măsurătorilor.

Tabelul 2

Ecuația	Nr. sistemului	Nr. probelor	Parametrii		Nr. ecuației	Ecuația de regresie polinomială	Coeficient de corelație multiplă R	Valoarea medie a lungimii ochiului l (mm)	
			constanți	variabili				determinată	estimată
$l = f(a)$	S_1	1 – 81	x_1	a	1	$y = 5{,}6534 - 0{,}099679\,a + 0{,}0043928\,a^2$	0,5179	5,22877	5,22878
$l = f(D)$	S_1	1 – 81	x_1	D	2	$y = 1{,}2812 + 1{,}4747\,D$	0,8365	5,22877	5,22878
$l = f(a)$	S_1	82 – 162	x_2	a	5	$y = 6{,}147 - 0{,}122\,a + 0{,}00512\,a^2$	0,6296	5,60383	5,60379
$l = f(D)$	S_1	82 – 162	x_2	D	6	$y = 1{,}7742 + 1{,}4307\,D$	0,7502	5,60383	5,60385
$l = f(a)$	S_1	163 – 243	x_3	a	9	$y = 6{,}7612 - 0{,}17279\,a + 0{,}006772\,a^2$	0,76537	5,94679	5,94680
$l = f(D)$	S_1	163 – 243	x_3	D	10	$y = 1{,}9235 + 1{,}50307D$	0,61745	5,94679	5,94684
$l = f(x)$	S_1	1 – 246	—	x	13	$y = 4{,}6021 + 1{,}22445\,x - 0{,}18858\,x^2$	0,595317	5,59313	5,59310
$l = f(a)$	S_1	1 – 243	—	a	14	$y = 6{,}1530 - 0{,}103686\,a + 0{,}0018484\,a^2 + 0{,}0001616\,a^3$	0,521914	5,59313	5,59309
$l = f(D)$	S_1	1 – 243	—	D	15	$y = 1{,}65976 + 1{,}46952\,D$	0,57455	5,59313	5,59294
$l = f(a)$	S_2	1 – 81	x_1	a	1'	$y = 5{,}9572 - 0{,}1499\,a + 0{,}0056335\,a^2$	0,4388	5,09679	5,09680
$l = f(D)$	S_2	1 – 81	x_1	D	2'	$y = 1{,}4187 + 1{,}37412\,D$	0,866189	5,09679	5,09682
$l = f(a)$	S_2	82 – 162	x_2	a	5'	$y = 6{,}03782 - 0{,}1004128\,a + 0{,}0037126\,a^2$	0,3334	5,45110	5,45106
$l = f(D)$	S_2	82 – 162	x_2	D	6'	$y = 1{,}9279 + 1{,}31626\,D$	0,8915	5,45110	5,45116
$l = f(a)$	S_2	163 – 243	x_3	a	9'	$y = 7{,}09758 - 0{,}19385\,a + 0{,}00655\,a^2$	0,62099	5,85864	5,85866
$l = f(D)$	S_2	163 – 243	x_3	D	10'	$y = 2{,}1268 + 1{,}394197\,D$	0,69813	5,85864	5,85865
$l = f(x)$	S_2	1 – 243	—	x	13'	$y = 4{,}64045 + 0{,}62066\,x + 0{,}13988\,x^2 - 0{,}004155\,x^3$	0,69160	5,46884	5,46889
$l = f(a)$	S_2	1 – 243	—	a	14'	$y = 5{,}85835 + 0{,}017998\,a - 0{,}0098815\,a^2 + 0{,}0004162\,a^3$	0,36248	5,46884	5,46891
$l = f(D)$	S_2	1 – 243	—	D	15'	$y = 1{,}8245 + 1{,}36152\,D$	0,58017	5,46884	5,46858

Tabelul 3

Ecuația	Nr. sistemului	Nr. probelor	Parametrii: constanți	Parametrii: variabili	Nr. ecuației	Ecuația de regresie polinomială	Coeficient de corelație multiplă R	Valoarea medie a lungimii ochiului l(mm): determinată	Valoarea medie a lungimii ochiului l(mm): estimată
$l=f(T_a)$	S_1	1 – 81	x_1	T_a	3	$y = 5{,}4339+0{,}01949\ T_a-0{,}00149\ T_a^2-0{,}0001224\ T_a^3-0{,}00000347\ T_a^4$	0,1865	5,22877	5,22877
$l=f(T_t)$	S_1	1 – 81	x_1	T_t	4	$y = 5{,}0085+0{,}04967\ T_t-0{,}001852\ T_t^2$	0,0649	5,22877	5,22877
$l=f(T_a)$	S_1	82 – 162	x_2	T_a	7	$y = 5{,}799+0{,}03513\ T_a-0{,}002423\ T_a^2-0{,}0002118\ T_a^3+0{,}00000851\ T_a^4$	0,2251	5,60383	5,60383
$l=f(T_t)$	S_1	82 – 162	x_2	T_t	8	$y = 5{,}6015-0{,}01398\ T_t+0{,}00171\ T_t^2$	0,0634	5,60383	5,60387
$l=f(T_a)$	S_1	163 – 243	x_3	T_a	11	$y = 6{,}4583-0{,}03588\ T_a-0{,}000343\ T_a^2+0{,}00003381\ T_a^3-0{,}00000181\ T_a^4$	0,18064	5,94679	5,94683
$l=f(T_t)$	S_1	163 – 243	x_3	T_t	12	$y = 5{,}5262+0{,}09039\ T_t-0{,}004538\ T_t^2$	0,06455	5,94679	5,94682
$l=f(T_a)$	S_1	1 – 243	–	T_a	16	$y = 5{,}6918-0{,}001841\ T_a-0{,}0003896\ T_a^2-0{,}0000003469\ T_a^4-0{,}0000000966\ T_a^4$	0,08028	5,59313	5,59311
$l=f(T_t)$	S_1	1 – 243	–	T_t	17	$y = 5{,}37885+0{,}03976\ T_t-0{,}001557\ T_t^2$	0,04957	5,59313	5,59311
$l=f(T_a)$	S_2	1 – 18	x_1	T_a	3'	$y = 5{,}8023-0{,}06431\ T_a-0{,}0002239\ T_a^2+0{,}00008818\ T_a^3-0{,}00000353\ T_a^4$	0,28138	5,09679	5,09681
$l=f(T_t)$	S_2	1 – 18	x_1	T_t	4'	$y = 4{,}9307+0{,}036582\ T_t-0{,}001898\ T_t^2$	0,035167	5,09679	5,09678
$l=f(T_a)$	S_2	82 – 162	x_2	T_a	7'	$y = 5{,}77839-0{,}0054408\ T_a-0{,}00125\ T_a^2-0{,}000020504\ T_a^3+0{,}000000549\ T_a^4$	0,264545	5,45110	5,45110
$l=f(T_t)$	S_2	82 – 162	x_2	T_t	8'	$y = 5{,}44335-0{,}011766\ T_t+0{,}0015281\ T_t^2$	0,078559	5,45110	5,45109
$l=f(T_a)$	S_2	163 – 243	x_3	T_a	11'	$y = 6{,}7216-0{,}07359\ T_a^2+0{,}0002819\ T_a^2+0{,}000027736\ T_a^3-0{,}000000742\ T_a^4$	0,330284	5,85864	5,85864
$l=f(T_t)$	S_2	163 – 243	x_3	T_t	12'	$y = 5{,}7752+0{,}00042546\ T_t+0{,}000741\ T_t^2$	0,068503	5,85864	5,85864
$l=f(T_a)$	S_2	1 – 243	–	T_a	16'	$y = 5{,}6772-0{,}012432\ T_a-0{,}0003934\ T_a^2+0{,}000009167\ T_a^3$	0,12562	5,46884	5,46883
$l=f(T_t)$	S_2	1 – 243	–	T_t	17'	$y = 5{,}3883+0{,}009693\ T_t+0{,}00012835\ T_t^2$	0,042157	5,46884	5,46883

Tabelul 4

Ecuația	Nr. sistemului	Nr. probelor	Parametrii: constanți	Parametrii: variabili	Nr. ecuației	Ecuația de regresie multiplă	Variația explicată V_e (%)
$l = f(D)$	1	1 – 81	x_1	D	1	$y = 1{,}27895 + 1{,}475665\ D$	70,07
$l = f(a,D)$	1	1 – 81	x_1	$a,\ D$	2	$y = 1{,}56566 - 0{,}03487\ a + 1{,}47572\ D$	93,75
$l = f(a,D,T_a)$	1	1 – 81	x_1	$a,\ D,\ T_a$	3	$y = 1{,}658 - 0{,}03487\ a + 1{,}47578\ D - 0{,}00711\ T_a$	94,22
$l = f(D)$	1	82 – 162	x_2	D	4	$y = 1{,}772 + 1{,}4315\ D$	56,03
$l = f(a,\ D)$	1	82 – 162	x_2	$a,\ D$	5	$y = 2{,}154 - 0{,}04582\ a + 1{,}48159\ D$	92,31
$l = f(a,D,T_a)$	1	82 – 162	x_2	$a,\ D,\ T_a$	6	$y = 2{,}30099 - 0{,}04582\ a + 1{,}48161\ D - 0{,}01125 T_a$	93,31
$l = f(a)$	1	163 – 243	x_3	a	7	$y = 6{,}549 - 0{,}0721\ a$	54,64
$l = f(a,\ D)$	1	163 – 243	x_3	$a,\ D$	8	$y = 2{,}524 - 0{,}0721\ a + 1{,}50377\ D$	92,78
$l = f(a,D,T_a)$	1	163 – 243	x_3	$a,\ D,\ T_a$	9	$y = 2{,}71967 - 0{,}07211\ a - 1{,}50878\ D - 0{,}01505\ T_a$	93,88
$l = f(x)$	1	1 – 243	—	x	10	$y = 4{,}76241 + 0{,}85348\ x$	35,36
$l = f(x,D)$	1	1 – 243	—	$x,\ D$	11	$y = 0{,}83641 + 0{,}85277\ x + 1{,}46704\ D$	68,45
$l = f(x,a,D)$	1	1 – 243	—	$x,\ a,\ D$	12	$y = 1{,}25869 + 0{,}85279\ x - 0{,}05079\ a + 1{,}46776\ D$	93,03
$l = f(x,a,D,T_a)$	1	1 – 243	—	x,a,D,T_a	13	$y = 1{,}40409 + 0{,}85279\ x - 0{,}05079\ a + 1{,}46797\ D - 0{,}01123\ T_a$	93,59
$l = f(x,a,D,T_aT_t)$	1	1 – 243	—	x,a,D,T_a,T_t	14	$y = 1{,}28694 + 0{,}85279\ x - 0{,}05079\ a + 1{,}46785\ D - 0{,}01123\ T_a + 0{,}01468\ T_t$	93,82
$l = f(D)$	2	1 – 81	x_1	D	1'	$x = 1{,}4168 + 1{,}37507\ D$	75,08
$l = f(a,D)$	2	1 – 81	x_1	$a,\ D$	2'	$y = 1{,}69427 - 0{,}002278\ a + 1{,}37504\ D$	87,93
$l = f(a,D,T_a)$	2	1 – 81	x_1	$a,\ D,\ T_a$	3'	$y = 1{,}861 - 0{,}02278\ a + 1{,}37505\ D - 0{,}01288\ T_a$	89,82
$l = f(D)$	2	82 – 162	x_2	D	4'	$y = 1{,}923 + 1{,}31791\ D$	79,51
$l = f(a,D)$	2	82 – 162	x_2	$a,\ D$	5'	$y = 2{,}12639 - 0{,}01662\ a + 1{,}31789\ D$	87,39
$l = f(a,D,T_a)$	2	82 – 162	x_2	$a,\ D,\ T_a$	6'	$y = 2{,}28459 - 0{,}01662\ a + 1{,}31790\ D - 0{,}01217\ T_a$	89,35
$l = f(D)$	2	163 – 243	x_3	D	7'	$y = 2{,}125 + 1{,}39483\ D$	48,74
$l = f(a,D)$	2	163 – 243	x_3	$a,\ D$	8'	$y = 2{,}687 - 0{,}04603\ a + 1{,}39476\ D$	81,82
$l = f(a,D,T_a)$	2	163 – 243	x_3	$a,\ D,\ T_a$	9'	$y = 3{,}02094 - 0{,}04603\ a + 1{,}39479\ D - 0{,}02569\ T_a$	86,58
$l = f(x)$	2	1 – 243	—	x	10'	$y = 4{,}515 + 0{,}8964\ x$	47,38
$l = f(x,D)$	2	1 – 243	—	$x,\ D$	11'	$y = 0{,}87482 + 0{,}89604\ x + 1{,}36038\ D$	81,15
$l = f(x,a,D)$	2	1 – 243	—	$x,\ a,\ D$	12'	$y = 1{,}22201 + 0{,}89603\ x - 0{,}02850\ a + 1{,}36063\ D$	90,34
$l = f(x,a,D,T_a)$	2	1 – 243	—	$x,\ a,\ D,\ T_a$	13'	$y = 1{,}44217 + 0{,}89603\ x - 0{,}02850\ a + 1{,}36095\ D - 0{,}017\ T_a$	91,85

Pentru a desprinde cît mai exact relațiile de legătură între caracteristica rezultativă l_p și caracteristicile factoriale, ecuațiile de regresie polinomiale și multiple au fost determinate la sistemele S_1 și S_2 pe segmente a cîte 81 probe, cît și pe ansamblul celor 243 probe, la fiecare sistem conform specificațiilor din primele cinci coloane ale tabelelor 2,...,4.

Ecuațiile de regresie polinomială $y = f(a, D, x)$ din tabelul 2, pentru care corelațiile sînt semnificative, au fost reprezentate grafic după cum urmează : în fig. 8*a*, *b* : $y = l_p = f(a)$ pentru x_1, x_2, x_3 la sistemul S_1 (ecuațiile (1), (5), (9)) și la sistemul S_2 (ecuațiile (1'), (5'), (9')) ; în fig. 9*a*, *b* : $y = l_p = f(D)$ pentru x_1, x_2, x_3 la sistemul S_1 (ecuațiile (2), (6), (10)) și la sistemul S_2 (ecuațiile (2'), (6'), (10')) ; în fig. 10 : $y = l_p = f(x)$ la sistemul

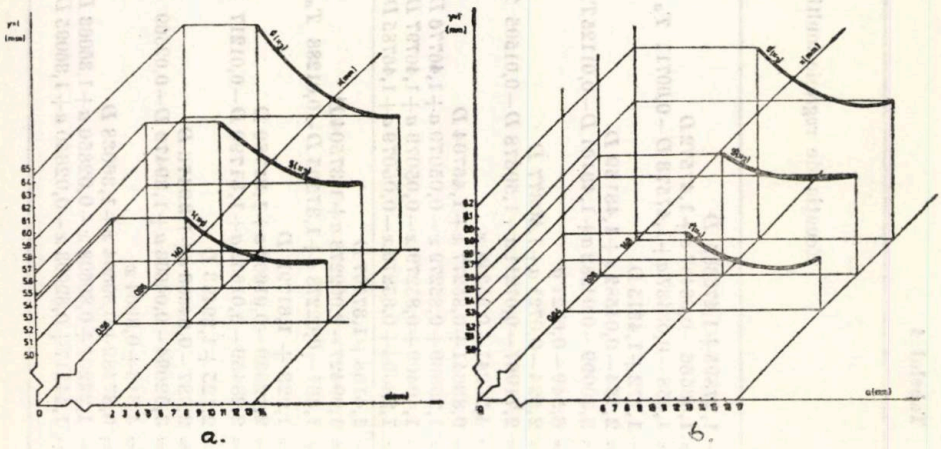


Fig. 8

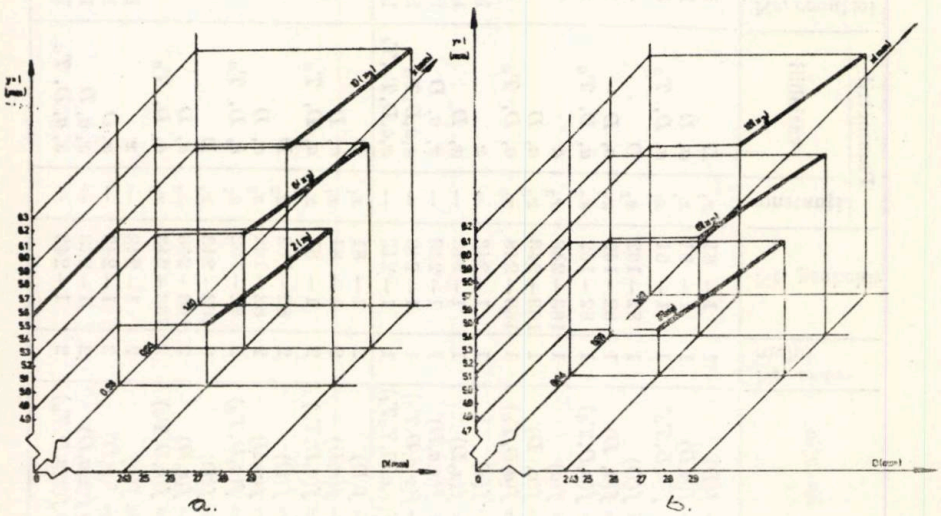


Fig. 9

S_1 (ecuația (13)) și la sistemul S_2 (ecuația (13')) ; $y = l_p = f(a)$ la sistemul S_1 (ecuația (14)) și la sistemul S_2 (ecuația (14')) ; $y = l_p = f(D)$ la sistemul S_1 (ecuația (15)) și la sistemul S_2 (ecuația (15')).

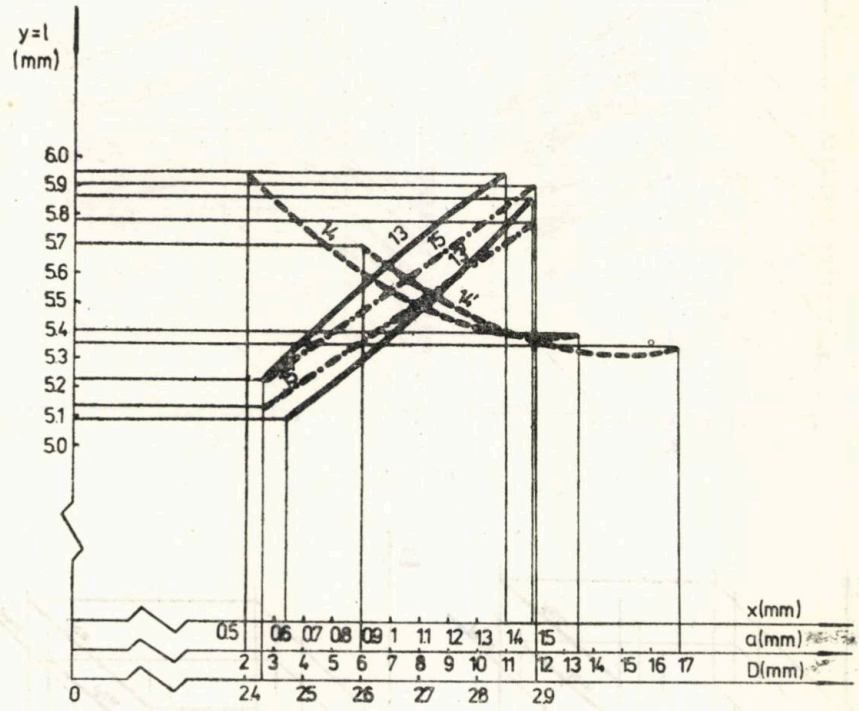


Fig. 10

Ecuațiile de regresie polinomială $y = l_p = f(T_a, T_t)$ din tabelul 3, pentru care corelațiile sînt nesemnificative pe intervalul de variație tehnologic al lui T_a și T_t, justifică metodologia experimentărilor în cercetarea variantelor A_2, A_3, A_4, A_5, A_6, unde parametrii T_a și T_t au fost menținuți constanți.

Din ecuațiile de regresie multiplă (tabelul 4) rezultă de asemenea corelații semnificative între caracteristica rezultativă $y = l_p$ și caracteristicile factoriale x, a și D, variația explicată V_e fiind cuprinsă între 92,31% și 93,75% la sistemul S_1, respectiv între 81,15% și 90,34% la sistemul S_2. Prin adăugarea variabilelor T_a și T_t variația explicată V_e crește foarte puțin. Aceasta demonstrează de asemenea influența nesemnificativă a parametrilor T_a și T_t în comparație cu x, a și D asupra caracteristicii rezultative $y = l_p$.

O parte din ecuațiile de regresie multiplă din tabelul 4 pentru care corelațiile sînt semnificative au fost reprezentate grafic după cum urmează. În fig. 11*a*, *b* : $y = l_p = f(a, D)$ pentru x_1, x_2, x_3 la sistemul S_1 (ecuațiile (2), (5), (8)) și la sistemul S_2 (ecuațiile (2'), (5'), (8')) ; în fig. 12 *a*, *b* : $y = l_p = f(x, D)$ pentru toate cele 243 de probe la sistemul S_1 (ecuația (11))

și la sistemul S_2 (ecuația (11')) ; în fig. 13 *a*, *b* : $y = l_p = f(x, a, D)$ pentru toate cele 243 de probe la sistemul S_2 (ecuația (12)) și la sistemul S_2 (ecuația (12')).

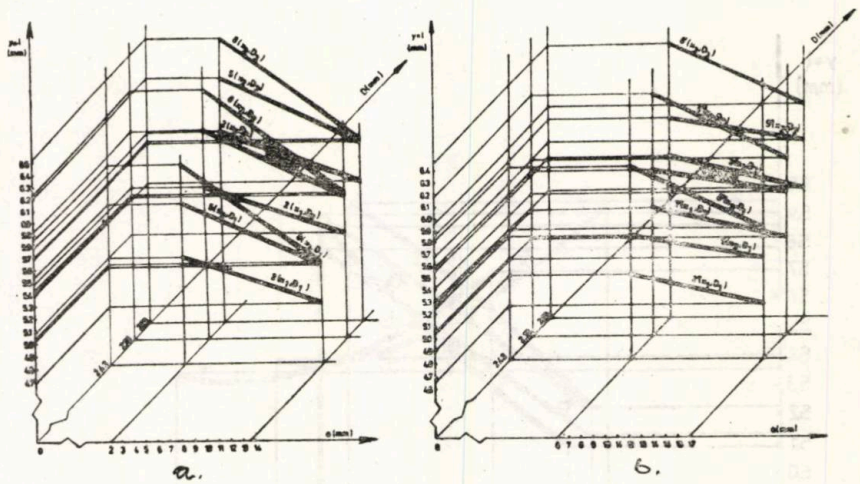


Fig. 11

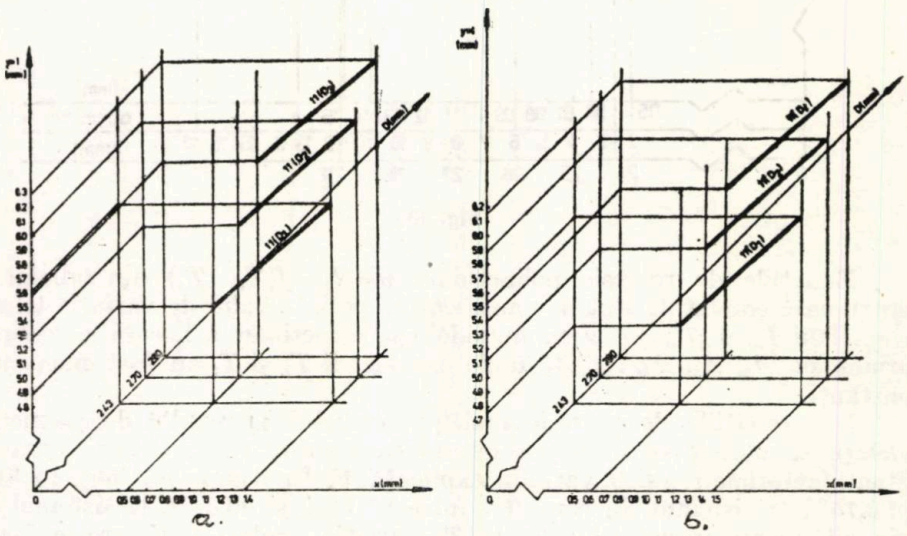


Fig. 12

6. Concluzii. Din cercetările efectuate se desprind în principal următoarele concluzii de interes teoretic și practic :

1. Graficele de variație ale lungimilor diferitelor tipuri de ochiuri executate prin diferite procedee, pentru intervalele de variație ale parametrilor cercetați, reprezintă un instrument comod de decizie privind modul de programare tehnologică a tricoturilor inițial proiectate.

2. Relațiile de calcul pentru L_c (3)... (11) și pentru l_0 (12) ... (20) pot fi folosite fie pentru determinarea practică a lungimilor ochiurilor prin măsurarea lungimii de consum în vederea reproducerii pe alte mașini a unor tricoturi din producția curentă, fie pentru executarea unor tricoturi inițial proiectate. În acest din urmă caz, lungimile ochiurilor rezultate din calculul de proiectare se folosesc la calculul lungimilor de consum pe sisteme, care urmează să fie instalate prin reglarea cu prioritate a parametrului x pentru o anumită valoare a parametrilor a, D, T_a, T_t.

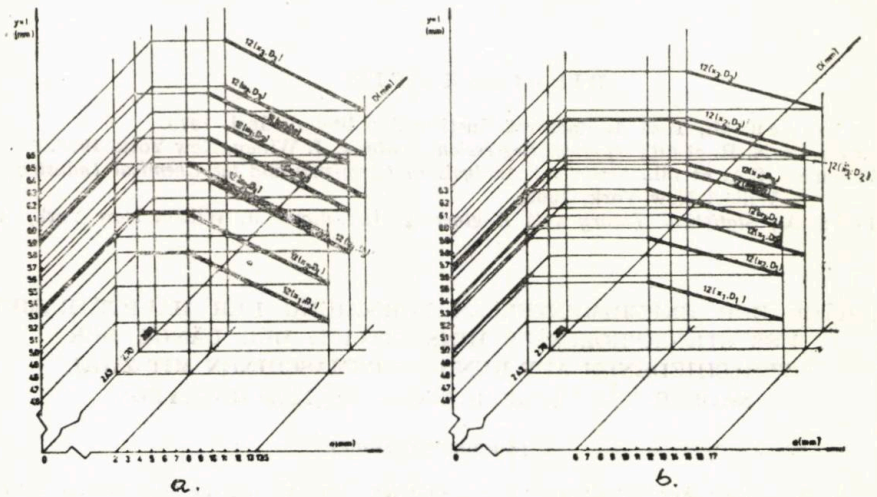


Fig. 13

3. Pentru reglarea desimii la mașini cu mai multe sisteme se recomandă reglarea generală prin modificarea parametrului D; pe lîngă operativitate această metodă prezintă avantajul că nu influențează dispersia lungimilor firului dintr-un ochi între sistemele de tricotare.

4. Instalarea parametrului a la valori mai mari de 0,5 T nu se recomandă decît pentru tricoturile patent 1 : 1 în scopul creșterii desimii pentru aceleași valori ale adîncimii de buclare x. Avansul ca parametru de reglaj al desimii se poate folosi în funcție de valoarea adîncimii de buclare numai pe intervalul $a = 0{,}5\ T$ ... $2{,}5\ T$, în care l_p este invers proporțional cu avansul. Pentru $a > 2{,}5\ T$ variația $l_p = f(x)$ este mai dificil de controlat și sînt necesare reglări suplimentare ale conducătorilor de fire pentru asigurarea condițiilor de depunere. Pe baza acestor constatări rezultă că devine inutilă reglarea avansului pentru valori $a > 2{,}5\ T$ din moment ce pe intervalul $a = 0{,}5\ T$ ... $2{,}5\ T$, lungimea ochiului scade de la l_{max} la l_{min}.

5. Diferențele între valorile calculate pe baza ecuațiilor de regresie și valorile efectiv obținute în urma măsurătorilor sînt nesemnificative, ceea ce evidențiază justețea legăturilor exprimate prin ecuațiile de regresie polinomiale și multiple.

6. Caracteristica rezultativă l_p este direct proporțională pe întregul interval de variație a parametrilor x și D. Parametrii x și D se recomandă

cu prioritate pentru reglarea lungimii ochiurilor și deci implicit a desimii tricoturilor.

7. Influența independentă a parametrului a asupra lui l_p este evidențiată cu exactitate prin ecuațiile de regresie polinomială (1), (5), (9), (14) și res- pectiv (1'), (5'), (9'), (14') (tabelul 2) și grafic în fig. 8*a*, *b* și fig. 10. Forma curbelor obținute $l_p = f(a)$ prin reprezentarea grafică a ecuațiilor de regresie, justifică observațiile cu privire la avans prezentate în § 4.

Primită la 23 decembrie 1979

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tricotaje-confecții

BIBLIOGRAFIE

1. Mateescu M., Teză de doctorat, Institutul politehnic Iași, 1979.
2. Draper N. R. et all., *Applied Regression Analysis.* J. Willey, New York, 1966.
3. Bennet C.A. et all., *Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry.* J. Willey, New York, 1963,
4. Hald A., *Statistical Theory with Enginering Aplications.* J. Willey, New York, 1956.

BEITRÄGE ZUR EXPERIMENTELLEN FORSCHUNG DER HAUPTPARAMETER DES STRICKPROZESSES HINSICHTLICH DER LÄNGE DER VERSCHIEDENEN AUF RUNDSTRICKMASCHINEN MIT ZWEI NADELBETTEN DURCHGEFÜHRTEN MASCHENTYPEN

(Zusammenfassung)

In der Arbeit werden anhand einer originellen Einrichtung die angehäuften Einflüsse der als faktorielle charakteristiken betrachteten Hauptparameter des Strickprozesses auf die als Ergebniscarakteristik angenommene Länge der Masche l untersucht.

Mittels der Methoden der polynomialen und vielfältigen Korrelationen bei der Interpretierung der Ergebnisse wurden auf den Rechner die Regressionsgleichungen für die wichtigsten untersuchten Maschen- und Bindungstypen bestimmt.

Die Regressionsgleichungen, für welche die Korrelationen kennzeichnend sind, wurden graphisch dargestellt. Die Regressionsgleichungen und ihre graphischen Darstellungen bestimmen die Variationsintervalle der Länge verschiedener Maschentypen in Abhängigkeit von einem, zwei und drei Parametern mit kennzeichnenden Einflüssen, was die Festlegung der Vorrangigkeit in der Durchführung der technolcgischen Einstellungen ermöglicht.

1980 OKT 9

40822